286

Biedermann: Die Sprengstoffe



Aus Natur und Geisteswelt

286

R. Biedermann

Die Sprengstoffe

ihre Chemie und Technologie

Zweite Auflage

B. G. Teubner · Leipzig · Berlin

Bisher sind erschienen

zur Technik und mechanischen Industrie:

Geschichte der Technik.

Am sausenden Webstuhl der Zeit. Übersicht über Wirkungen der Naturwissenschaft und Technik auf das gesamte Kulturleben. Von Prof. Dr. W. Launhardt. 4. Auflage neubearbeitet von Geh. Reg.-Rat M. Geitel. (Bd. 23.)

Schöpfungen der Ingenieurtechnik der Neuzeit. Von Geh. Reg.-Rat M. Geitel. Mit 32 Abbildungen. (Bd. 28.)

Mechanik.

Mechanik. Von Kais. Geh. Reg.-Rat A. v. Ihering. I. Die Mechanik der festen Körper. Mit 61 Abb. II. Die Mechanik der flüssigen Körper. Mit 34 Abb. (Bd. 303/304.)

Einführung in die technische Wärmelehre (Thermodynamik.) Von Geh. Bergrat Prof. R. Vater. Mit 40 Abb. im Text. (Bd. 516.)

Aufgabensammlung aus der technischen Mechanik. Für den Schul- und Selbstunterricht. Von Prof. R. Schmitt. I. Bewegungslehre. Statik. 156 Aufgaben u. Lösungen mit zahlreichen Fig. im Text. II. Dynamik. 140 Aufgaben u. Lösungen mit zahlreichen Figuren im Text. (Bd. 558/559.)

***Aufgaben zur Thermodynamik.** Von Geh. Bergrat Prof. R. Vater. (Bd. 596.)

Statik. Mit Einschluß der Festigkeitslehre. Von Reg.-Baumeister A. Schau. Mit 149 Fig. (Bd. 497.)

Bergbau, Hüttenwesen und mechanische Technologie.

Unsere Kohlen. Von Bergassessor P. Kukuk. Mit 60 Abb. u. 3 Taf. (Bd. 396.)

Die Metalle. Von Prof. Dr. K. Scheid. 3. Aufl. Mit 11 Abb. (Bd. 29.)

Das Eisenhüttenwesen. Von weil. Geh. Bergrat Prof. Dr. H. Wedding. 5. Aufl. von Bergreferendar F. W. Wedding. Mit Fig. (Bd. 20.)

Maschinenelemente. Von Geh. Bergrat Professor R. Vater. 2. Aufl. Mit 175 Abbildungen. (Bd. 301.)

Hebezeuge. Das Heben fester, flüssiger und luftförmiger Körper. Von Geh. Bergrat Prof. R. Vater. 2. Aufl. Mit zahlreichen Abb. (Bd. 196.)

Das Holz, seine Bearbeitung u. seine Verwendung. Von J. Großmann, Inspektor der Lehrwerkstätten für Holzbearbeitung in München. Mit 39 Originalabb. im Text. (Bd. 473.)

***Die Oberflächenbehandlung und die Kunsttechniken des Holzes.** Von Inspektor J. Großmann. (Bd. 474.)

Die Spinnerei. Von Direktor Prof. M. Lehmann. Mit 35 Abbildungen. (Bd. 338.)

***Die Weberei.** Von Professor Paur. (Bd. 468.)

Die Kälte, ihr Wesen, ihre Erzeugung und Verwertung. Von Dr. H. Alt. Mit 45 Abbildungen. (Bd. 311.)

Maschinenlehre.

Industrielle Feuerungsanlagen und Dampfkessel. Von Ingenieur J. E. Mayer. Mit 88 Abbildungen. (Bd. 348.)

Die Dampfmaschine. Von Geh. Bergrat Prof. R. Vater. 2 Bde. I. Bd.: Wirkungsweise des Dampfes in Kessel und Maschine. 3. Aufl. Mit 45 Abb. II. Bd.: Ihre Gestaltung und ihre Verwendung. Mit 95 Abb. und 1 Tafel. (Bd. 393/394.)

Die neueren Wärmekraftmaschinen. Von Geh. Bergrat Prof. R. Vater. 2 Bände. I. Bd.: Einführung in die Theorie und den Bau der Gasmaschinen. 4. Aufl. M. 33 Abb. (Bd. 21.) II. Bd.: Gaserzeuger, Großgasmaschinen, Gas- u. Dampfturbinen. 3. Auflage. Mit 45 Abbildungen. (Bd. 86.)

Die Wasserkraftmaschinen und die Ausnützung der Wasserkräfte. Von kais. Geh. Reg.-Rat A. v. Ihering. 2. Aufl. Mit 57 Abb. (Bd. 228.)

Landwirtschaftl. Maschinenkunde. V. Prof. Dr. G. Fischer. Mit 62 Abb. (Bd. 316.)

Aus Natur und Geisteswelt
Sammlung wissenschaftlich-gemeinverständlicher Darstellungen

286. Bändchen

Die Sprengstoffe

ihre Chemie und Technologie

Von

Dr. Rudolf Biedermann
Geheimer Reg.-Rat und Professor der Chemie
an der Universität Berlin

Zweite Auflage

Mit 12 Figuren im Text



Verlag von B. G. Teubner in Leipzig und Berlin 1917

Inhaltsverzeichnis.

Druck von B. G. Teubner, Dresden.

Vorwort.

Das vorliegende Buch ist aus einer Reihe von Vorträgen hervorgegangen, die vor Studierenden der Chemie gehalten worden sind. Es setzt die Kenntnis der chemischen Grundbegriffe und der allgemeinen physikalischen und chemischen Gesetze voraus. (S. W. Loeb, Einführung in die chem. Wissenschaft, Leipzig 1909.) Auf dieser Grundlage will es ein Gebiet der menschlichen Kultur zum allgemeineren Verständnis bringen, welches nicht oft eine zusammenfassende Behandlung erfahren hat, obgleich es in wissenschaftlicher wie in technischer Beziehung ein besonderes Interesse beanspruchen darf.

Die Kenntnisse über die Sprengstoffe und ihre Anwendungen in Krieg und Frieden haben sich anfänglich, bis in das vorige Jahrhundert hinein, auf rein empirischem Wege entwickelt. Wenn auch die Handhabung der Sprengstoffe und besonders ihr artilleristischer Gebrauch manche Vervollkommnung gefunden hat, so blieben doch die wirklichen Ursachen der Schieß- und Sprengkraft in chemischer wie in mechanischer Beziehung verborgen. Erst Bunsen und Schischkoff unternahmen es 1857 (Poggendorffs Annalen **102**, 321), mit rein wissenschaftlichen Hilfsmitteln die Natur des Schwarzpulvers und die Vorgänge bei dessen Explosion zu ergründen. Sie bestimmten die Zusammensetzung des Pulvers und maßen das Volumen der bei seiner Explosion entwickelten Gase und die dabei entwickelte Wärme. Allein der thermochemische Zusammenhang zwischen dem ursprünglichen System des Sprengstoffes und dem System seiner Explosionsprodukte war damals nur wenig erkannt, und außerdem ist der Sprengkörper, mit dem die Untersuchungen angestellt wurden, das Schwarzpulver, von viel zu komplizierter Beschaffenheit und gibt zu verwickelte Zersetzungserscheinungen, um die Auffindung einfacher Gesetzmäßigkeiten leicht zu machen. Die dann eintretende Entwicklung der Thermochemie, besonders infolge der zahlreichen Bestimmungen M. Berthelot's, ermöglichte es diesem (1871—1883) ein helles, klärendes Licht auf die chemischen und physikalischen Vorgänge bei der Explosion zu werfen. Sein Werk, „Sur la force des matières explosives d'après la Thermochimie" (3. Aufl. 1883) bezeichnet den Beginn der wissenschaftlichen Behandlung der Sprengstoffchemie und der rationellen Zusammensetzung neuer Sprengstoffe. Damit war das Tor geöffnet für eine lange Reihe glänzender Erfolge, deren technische Bedeutung noch deutlicher vor jedermanns Augen liegt als deren wissenschaft-

liche. Mit großem Scharfsinn arbeiten jetzt zahlreiche Forscher und Techniker daran, die Gesetzmäßigkeiten bei explosiven Vorgängen festzustellen und die Handhabung der größten Kraftmittel, die wir besitzen, so sicher wie möglich zu machen.

Einen Einblick in den augenblicklichen Zustand der Chemie und Technologie der Sprengstoffe sucht dieses Buch zu gewähren, es will aber nicht den Anspruch darauf erheben, eine erschöpfende Darstellung der Materie zu geben. Schon der zur Verfügung stehende Raum läßt dies als völlig ausgeschlossen erscheinen. Immerhin war der Verfasser bestrebt, auch aus der neuesten Zeit wissenschaftliche Forschungsergebnisse und bemerkenswerte technische Neuerungen mitzuteilen, so daß auch der Fachmann einigen Nutzen vom Gebrauch des Buches haben mag.

Die Quelle für die neueren Erfindungen auf diesem Gebiet bildet im wesentlichen die Patentliteratur. Im übrigen ist die Literatur über Sprengstoffe nicht sehr erheblich. Eine besondere Zeitschrift für dieses technologische Gebiet erscheint erst seit drei Jahren. Eine Zusammenstellung einiger bemerkenswerter Werke, die zum Teil bei der Ausarbeitung des Textes zu Rate gezogen sind, findet man am Schlusse des Buches.

Vorwort zur zweiten Auflage.

Der Donner der Kanonen und Minen, der zurzeit vom Tigris bis über den Atlantischen Ozean hinaus erschallt, redet laut und für jedermann verständlich von den großen Fortschritten und Errungenschaften, welche in der Herstellung und Verwendung der Spreng- und Schießmittel in unseren Tagen gewonnen sind.

Wie sehr die reine Wissenschaft an diesen technischen Fortschritten beteiligt ist, ja diese erst möglich gemacht hat, wird die folgende nähere Betrachtung des Gegenstandes zeigen. Die Voraussetzung für den Gebrauch des Buches ist die Bekanntschaft mit den Grundlehren der Physik und Chemie, wie schon für die erste Auflage angegeben wurde. Die seit deren Erscheinen erwachsenen Neuerungen haben möglichst Berücksichtigung gefunden. Wenn die Zeitverhältnisse in dieser Beziehung auch eine gewisse Beschränkung verlangen, so glaubt der Verf. doch, die allgemein zugänglichen Dinge von Wichtigkeit genügend hervorgehoben zu haben, so daß diese neue Auflage auch ein Bild von der Weiterentwicklung des Explosivstoffwesens zu geben vermag.

Erstes Kapitel.

Die Sprengstoffabrikation in ihrer geschichtlichen Entwicklung.

Abgesehen von der vorgeschichtlichen künstlichen Erzeugung des Feuers hat wohl keine, auf einem chemischen Vorgang beruhende Erfindung einen solchen Einfluß auf die Gestaltung der menschlichen Gesellschaft ausgeübt, wie die Herstellung der Sprengstoffe. Die Erfindung des Schießpulvers und die Verwendung seiner Explosivkraft zum Schleudern von Geschossen eröffnen eine neue Ära in der Geschichte der Menschheit. Bis dahin war der Unterschied in der Bewaffnung und der Kriegführung bei den zivilisierten Nationen einerseits und den Barbaren anderseits nicht immer groß genug, um der rohen physischen Kraft den Sieg streitig zu machen. So mußte das auf der Höhe der Kultur stehende, mit allen Hilfsmitteln staatlicher Organisation ausgerüstete Römische Kaiserreich dem starken Arme der Germanen unterliegen, so konnten die fanatischen Islambekenner das persische und das byzantinische Reich zerstückeln und die mongolischen Horden ihre Herrschaft über Mittelasien bis nach Polen ausdehnen. Solche Ereignisse haben den Fortschritt der Zivilisation für Jahrhunderte gehemmt und die Menschheit in finstere Barbarei zurückgeworfen.

Derartige Offensivstöße von Rassen niedrigeren Kulturgrades gegen höher stehende Völker werden aber unmöglich, sowie bei letzteren der regelmäßige Gebrauch der Sprengstoffe für Kriegszwecke auftritt. Das Schießpulver und die immer vollkommener hergestellten Instrumente zu dessen Gebrauch haben der europäischen Zivilisation die Herrschaft über den größten Teil der Erde verschafft.

Die im Besitze von Schießpulver und Schießwaffen befindlichen Nationen mußten darauf bedacht sein, beides stetig zu vervollkommnen. Sonst wurde ihre Machtstellung und ihre Selbständigkeit von den Rivalen bedroht. Die Mittel zu solcher Vervollkommnung konnte nur die Wissenschaft liefern. Soweit der kulturelle Fortschritt die Beherr-

schung des Stoffes und der Naturkräfte betrifft, hängt er ab von den theoretischen Kenntnissen, die aus dem Studium der Natur gewonnen werden. Der Einfluß der Physik und Chemie macht sich, wie in allen Zweigen der Technik, auch auf dem Gebiete der Herstellung und Verwendung der Explosivstoffe geltend.

Aber nicht allein ihr Gebrauch für Krieg und Zerstörung führt zu diesem Ergebnis, auch friedliche Zwecke, die das Wohl der gesamten Menschheit fördern, bilden den Anlaß zu immer tieferer Erkenntnis der Sprengstoffe. Mit dem Schießpulver, dem Dynamit usw. ist dem Menschen eine ungeheure Kraft in die Hand gelegt, eine Kraft, die er nach Belieben zum Verderben oder zum Heile der Mitmenschen lenken kann. Mit Hilfe dieser Kraft werden dem Schoße der Erde die unentbehrlichsten Stoffe, die Kohlen, die Erze, Salze, Gesteine, entrissen, sie hat es ermöglicht, daß das steile Gebirge kein Hindernis mehr für den Verkehr von Menschen und Gütern bildet, sie beseitigt Klippen, die der Schiffahrt gefährlich sind, u. dgl. m.

Zum Dank für die Förderung, welche die Technik durch die rein wissenschaftlichen Untersuchungen erfuhr, gab sie der abstrakten Wissenschaft die Anregung und die Möglichkeit zur Durchführung von Versuchen, welche die theoretischen Naturgesetze erweiterten und vertieften. Gerade das Studium der Explosivstoffe führte Physik und Chemie auf Gebiete, die bislang der experimentellen Forschung fern gelegen hatten. Hier zeigt sich die Materie in extremen Zuständen des Druckes, der Temperatur, der Bewegung. Diese erreichen Größen, die weit hinausreichen über die, unter welchen gewöhnlich die chemischen und physikalischen Wechselwirkungen der Materie stattfinden. Im allgemeinen vollziehen wir chemische Reaktionen bei dem Drucke der Atmosphäre und bei mäßigen Temperaturgraden, bei welchen die Gase nur eine schwache lebendige Kraft zeigen. Die Reaktionen, welche die Sprengstoffe hervorrufen können, aber entwickeln Druckgrößen, die sich nach Tausenden von Atmosphären berechnen; Wärmemengen werden dabei frei, welche die höchsten erreichbaren Temperaturen bedingen und den Molekülen Geschwindigkeiten von Tausenden von Metern in der Sekunde erteilen. Durch die Untersuchung solcher Vorgänge werden die Grenzen der Naturerkenntnis bedeutend erweitert und ausgedehnt über den beschränkten Raum der gewöhnlichen Erfahrung.

Die Frage, wann zuerst ein Sprengstoff, insbesondere das Schieß-

pulver, hergestellt und als mächtiges Kraftmittel angewendet worden ist, kann nicht mit großer Genauigkeit beantwortet werden. Wir finden schon frühe bei verschiedenen Völkern den Gebrauch von brennenden Wurfgeschossen. Die als solche benutzten Holzscheiter wurden alsbald verbessert durch die Verwendung von Pech, Schwefel, Harzen, von Stoffen, die leicht zu entzünden und, einmal brennend, schwer zu verlöschen sind. Diese Stoffe werden in der Hitze flüssig und haften stark an den Körpern, auf welchen sie sich geschmolzen verbreiten. Immerhin waren sie verhältnismäßig leicht durch Abkühlung und Luftabschluß unschädlich zu machen. Das Geschoß selber durfte keine sehr große Geschwindigkeit haben, um nicht schon während seines Fluges durch die abkühlende Wirkung der Luft zu erlöschen.

Diese Übelstände der Brandgeschosse wurden beseitigt durch das berühmte griechische Feuer (um 673). Das Geheimnis seiner Fabrikation und seiner Verwendung war zunächst auf das byzantinische Kaiserreich beschränkt. Dies Feuer, welches anscheinend durch kein Mittel zum Erlöschen gebracht werden konnte, machte einen gewaltigen Eindruck auf die damaligen Zeitgenossen. So wurde behauptet, daß auch die durch das griechische Feuer in Brand gesetzten Gegenstände nicht wieder gelöscht werden könnten. Zahlreiche andere Zeugnisse einer lebhaft getroffenen Einbildungskraft sind vorhanden. Worin bestand nun die so erfolgreiche Neuerung in der Herstellung des griechischen Feuers? Es ist die Entdeckung des Salpeters und seiner Eigenschaften, welche den Erfolg herbeigeführt hat.

Die salzigen Auswitterungen, welche sich im Boden vieler trockner Gegenden und an den Mauern von Bauwerken bilden, waren im Altertum bekannt. Die chemische Zusammensetzung dieser Effloreszenzen ist nicht immer dieselbe. Neben Kalziumnitrat und Kaliumnitrat bilden auch Natriumsulfat, Natriumkarbonat, Chlornatrium usw. ähnliche Auswitterungen. Der von Dioskorides und von Plinius beschriebene Stein von Assos (Stadt in Mysien) scheint aber identisch mit dem eigentlichen Salpeter, dem Kaliumnitrat, zu sein. Auch die als „chinesischer Schnee“ bezeichnete Masse muß aus diesem Salz bestanden haben. Arabische Schriftsteller beschreiben als Barud, d. h. Hagelskorn (dessen streifige Struktur an die der Salpeterkristalle erinnert), ein Salz von den Eigenschaften des Salpeters.

Man benutzte anfänglich den Salpeter in der Heilkunde als Ätz- und Kühlmittel bei Geschwüren und Wunden. Vielleicht ist diese for-

rosive Eigenschaft des Salpeters die Veranlassung zu seiner Verwendung in brennbaren Gemischen, oder man hat zufällig entdeckt, daß er, auf glühende Kohlen geworfen, die lebhafteste Verbrennung bewirkt.

Zuerst scheinen die Chinesen den Salpeter zur Hervorrufung von Feuererscheinungen, zu Feuerwerken u. dgl. benutzt zu haben. Darauf deuten die Namen „chinesisches Salz" und „chinesischer Schnee", mit welchen arabische Schriftsteller den Salpeter bezeichnen. Aber es ist nicht möglich, einigermaßen genau die Zeit dieser Erfindung anzugeben. Es scheint, daß die Verwendung solcher Feuersätze für Kriegszwecke in China nicht früher erfolgt ist als in den westlichen Ländern. Berthelot[1]) erwähnt in dieser Beziehung einige von jesuitischen Missionaren in alten chinesischen Schriften gefundene Angaben. Sie berichten: „Im Jahre 969 der christlichen Zeitrechnung, im zweiten Jahre der Regierung des Tai-Tsou, Gründers der Dynastie der Song, brachte man diesem Fürsten eine Masse, welche die Pfeile entzündete und sie weit forttrug. Um 1002, unter seinem Nachfolger Tschin-Tsong, benutzte man Röhren, welche Feuerkugeln und entzündete Pfeile 700 und sogar 1000 Schritt weit schleuderten." Man darf nicht vergessen, daß es sich hierbei um Raketen, nicht um Kanonen, auch nicht um Geschützpulver handelt.

Die Belagerung der Stadt Kai-fung-fu durch die Mongolen im Jahre 1232 wird als erstes Beispiel der Verwendung von Kanonen bzw. von Schießpulver zitiert. Der Berichterstatter, Pater Gaubil, bemerkt indessen schon, daß die auf beiden Seiten benutzte Maschine, Ho-pao genannt, wahrscheinlich keine Kanone sei, sondern eine Schleudermaschine, welche mit brennenden Stoffen gefüllte Feuertöpfe auf weite Entfernungen warf. Ähnliche, bei der Belagerung von Siangyang um 1271 gebrauchte Maschinen waren nicht von Chinesen, sondern von fremden Ingenieuren, Italienern und Persern, gebaut, wie Marco Polo in Übereinstimmung mit chinesischen Geschichtschreibern berichtet.

Aus diesen und anderen Überlieferungen geht soviel unzweifelhaft hervor, daß die Chinesen damals die Anwendung des Schießpulvers nicht kannten. Die Kanonen waren ihnen noch 1621 unbekannt, denn, wie du Halde berichtet, gerieten die Mandarinen bei Schießversuchen mit Kanonen, welche die Stadt Macao dem chinesischen Kaiser geschenkt hatte, in große Bestürzung.

1) Matières explosives, t II, 354.

Die Chinesen haben wohl zuerst den Salpeter entdeckt und ihn mit brennbaren Stoffen, besonders auch mit Schwefel und Kohle, gemischt und zu Feuerwerken benutzt. Sie haben auch die aus der Verbrennung solcher Gemische entstehende bewegende Kraft erkannt und zu Raketen für Kriegszwecke benutzt, aber dieses nicht vor dem Ende des 10. Jahrhunderts, zu einer Zeit, als diese Erfindung auch im Abendlande schon gemacht war. Sie haben aber nicht als erste die Explosivkraft der Gase aus salpeterhaltigen Mischungen in abgeschlossenen Räumen erkannt, sie haben nicht das eigentliche Schießpulver gekannt.

Drei Jahrhunderte vorher, um 673, tritt das griechische Feuer zum ersten Male bei einem geschichtlichen Ereignis auf als eine Erfindung des Kallinikos aus Heliopolis. Die Flotte der Araber, welche Konstantinopel belagerte, wurde mit dessen Hilfe zerstört, und das griechische Feuer war mehrere Jahrhunderte hindurch eine furchtbare Waffe in den Händen der Byzantiner, besonders in den Seeschlachten. Kaiser Leo der Philosoph hat in seinen militärischen Schriften angegeben, daß man es aus Röhren schleudern solle, aus welchen es mit Donnergeräusch hervorbreche, und daß seine nicht verlöschende Flamme die feindlichen Schiffe vernichte. Ob und in welcher Weise hierbei die Treibkraft der Verbrennungsgase mitwirkte, ist nicht festzustellen. Daß Salpeter als Bestandteil in die Mischungen aufgenommen wurde, ist zweifellos. Gewöhnlich wurde das griechische Feuer in ausgehöhlte Steine oder eiserne mit Löchern versehene Gefäße eingeschlossen, welche aus Wurfmaschinen geschleudert wurden. Die Byzantiner gebrauchten auch solche Gefäße und Rohre (Chirosyphon genannt), welche mit der Hand auf den Feind geworfen wurden — ein Verfahren, das mit den modernen Handgranaten zurzeit wieder in Aufnahme gekommen ist.

Die Bereitung und Verwendung des griechischen Feuers war lange Zeit hindurch ausschließlich den Griechen bekannt. Die byzantinischen Kaiser hatten die schrecklichsten Strafen auf den Verrat des Geheimnisses gesetzt. Dennoch verbreitete es sich nach und nach und kam endlich auch zur Kenntnis der Gegner. Nicht von China her, sondern von Konstantinopel lernten die Mohammedaner das griechische Feuer kennen, von dem sie in den Kreuzzügen einen so unheilvollen Gebrauch machten. Die Schilderung Joinville's (Histoire du roy Sainct-Loys) läßt erkennen, welchen Schrecken die feindlichen Feuermaschinen im Heere Ludwigs des Heiligen verbreiteten.

Von vielen Schriftstellern wird über den Gebrauch der Feuerpfeile und Feuerkugeln bei Belagerungen und in der Schlacht aufs eingehendste berichtet. Aber die genaue Zusammensetzung des griechischen Feuers wurde von den Griechen sorgfältig geheim gehalten. Sie nennen die brennbaren Bestandteile, Pech, Naphtha, Schwefel, aber von dem wichtigsten Bestandteil, dem Salpeter, wird kein Wort gesagt. Weniger Reserve legten sich die arabischen Schriftsteller auf. In einem von Reinaud und Favé (Du feu grégeois et des origines de la poudre à canon; 1845) übersetzten arabischen Manuskript werden mehrere Mischungen von Salpeter mit verschiedenen brennbaren Stoffen angegeben.

Viele Rezepte salpeterhaltiger Brenngemische finden wir in dem berühmten Buche des Marcus Graecus: Liber ignium ad comburendum hostes. Die Entstehungszeit dieses Werkes ist ungewiß; sie wird zwischen 11. und 13. Jahrhundert gesetzt. Guttmann[1]) meint, es könne nicht vor 1229 verfaßt worden sein, da die Araber früher noch nicht Salpeter zu den brennbaren Mischungen verwendet haben und der Verfasser hauptsächlich aus arabischen Quellen schöpfe. Unter den Vorschriften finden sich Zusammensetzungen, welche der des heutigen Sprengpulvers sehr nahe kommen, z. B. 2 Pfund Schwefel, 2 Pfund Lindenkohle, 6 Pfund Salpeter. Aber ebenso wie die arabischen Autoren spricht auch Marcus Graecus nur davon, daß die Mischungen Brand erzeugen sollen, er beschreibt auch die Rakete, aber die Verwendung als Treibmittel in Kanonen kennt er nicht. Immerhin wurde auch mit der Rakete Gebrauch von der Triebkraft gemacht. Marcus Graecus beschreibt sie als ignis volatilis oder tunica ad volandum. Das salpeterhaltige Gemisch wurde in eine Röhre gebracht, die am geschlossenen oder verengten Ende erhitzt wurde. Die hier entflammte Masse schleuderte den Inhalt brennend heraus. Es ist auch zu berücksichtigen, daß der damalige Salpeter, auch wenn er umkristallisiert war, nur ein sehr unreines Kaliumnitrat sein konnte. Wenn die oben angegebene Mischung reinen Salpeter enthielte, so würde sie beim Entzünden plötzlich detonieren, aber nicht wie eine Rakete oder ein Schwärmer verbrennen. Marcus Graecus beschreibt allerdings auch eine tunica tonitruum faciens. Aber auch hierbei handelt es sich nicht um eine momentane Explosion. Die mit Brennmischung halb gefüllte Hülse zerplatzte unter Knall, sobald sie

1) Industrie der Explosivstoffe, Braunschweig 1895, S. 8.

durch den Druck der allmählich entwickelten Verbrennungsgase zertrümmert wurde. Der Zweck war nur, durch den Knall Schrecken zu verbreiten.

In den Schriften der berühmten Alchemisten Albertus Magnus' (1193—1280) und Roger Bacon's (1214—1292) finden wir höchst überschwengliche Mitteilungen über salpeterhaltige Brennmischungen, über ignis volans, über tunica ad volandum und ad faciendum tonitruum. Der Kern der phantastischen Angaben enthält aber nichts Originelles, sie sind alle auf die des Marcus Graecus zurückzuführen.

Am Ende des 13. Jahrhunderts kannte man also salpeterhaltige Gemische, die leicht entzündlich waren und brennbare Gegenstände leicht in Brand zu setzen vermochten, die auch in Form von Raketen auf gewisse Entfernungen hin geschleudert oder geschossen werden konnten. Die letztere Verwendung führte nun allmählich dahin, die Treibkraft des Pulvers zum Abschießen von Projektilen zu verwerten. In die Raketenröhre brachte man nicht nur das brennbare Gemisch, sondern auch darüber ein Geschoß, welches durch die Verbrennungsgase fortgetrieben wurde. Diese Erfindung und damit die des Schießpulvers scheint von den Arabern gemacht worden zu sein. In einem in der Petersburger Bibliothek aufbewahrten arabischen Manuskript aus dem Anfang des 14. Jahrhunderts wird eine Mischung beschrieben, die aus 10 Drachmen Salpeter, 2 Drachmen Kohle und 1½ Drachmen Schwefel hergestellt wird. Mit diesem zu einem feinen Pulver zerriebenen Gemisch füllt man den „Medfaa" zu einem Drittel an, drückt die Masse mit einem zweiten passenden Medfaa zusammen, legt eine Kugel oder einen Bolzen darauf und bringt dann Feuer an das Zündloch usw. Medfaa war ein ausgehöhlter Lanzenschaft. Das Wort hat etymologisch die Bedeutung: Propulsorium, projectorium. Erst später nimmt es im Arabischen die Bedeutung von Kanone an.[1])

Hier haben wir die erste ballistische Wirkung des Pulvers. Um von der Schießröhre Medfaa zur Kanone zu gelangen, war nur ein Schritt nötig, vielleicht die Übertragung der Erfindung auf die Feuertöpfe. Diese für die Kriegführung wichtigste Neuerung tritt zuerst im Abendlande, in Europa, auf.

Nach Libri hätte man 1326 schon in Florenz Metallkanonen angefertigt. Jedoch sind die Angaben dieses Autors als unzuverlässig

1) Upmann, Das Schießpulver, Braunschweig 1874, S. 7.

nachgewiesen worden. In Frankreich hat im Jahre 1339 Barthélemy Drach laut einem noch vorhandenen Dokument der Rechnungskammer einen Bericht vorgelegt, „pour avoir poudres et autres choses nécessaires aux canons". Bei der Verteidigung von Cambrai (1339) sind 10 Kanonen in Gebrauch, und in der Schlacht bei Crécy (1346) haben die Engländer 3 Kanonen, aus denen sie kleine eiserne Kugeln schießen.

In Deutschland ist die Erfindung des Schießpulvers mit dem Namen Berthold Schwarz verknüpft. Dieser (Bertholdus Niger), ein Franziskaner in Freiburg i. B., soll bei alchemistischen Versuchen zufällig das Schießpulver und seine Wirkung entdeckt haben. Im 15. und 16. Jahrhundert galt er allgemein als der Erfinder des Schießpulvers. Sichere Daten über diesen Mönch und die Zeit, in der er lebte, sind noch nicht ermittelt worden. Sieht man von den vielen über ihn erzählten Anekdoten ab und hält sich an die zuverlässigeren Berichte aus deutschen, italienischen, niederländischen und anderen Quellen des 15. und 16. Jahrhunderts, so kann man wohl als wahrscheinlich annehmen, daß der Mönch Berthold Schwarz wirklich existiert und auch wohl unabhängig, ohne Benutzung anderer, besonders arabischer Schriften die Erfindung gemacht habe, aber zu einer Zeit, Mitte des 14. Jahrhunderts (am häufigsten wird sogar 1380 angegeben), in der anderwärts, auch in Deutschland, der Gebrauch des Schießpulvers schon wohlbekannt war. So wissen wir, daß Pulverfabriken 1340 in Straßburg, 1344 in Spandau, 1348 in Liegnitz existierten. In Lübeck soll 1360 ein Brand, der das Rathaus zerstört hat, infolge einer Pulverexplosion entstanden sein. Johannes Rothe erzählt in seiner thüringischen Chronik, daß zum ersten Male bei der Belagerung von Einbeck durch Friedrich, Markgraf von Meißen (im Jahre 1365), von seiten des Verteidigers, des Herzogs Heinrich von Braunschweig, Schußwaffen gebraucht worden seien: „Diz waz dy erste Buchse, dy yn dissin Land in vernomme wart."

In Spanien ist die Rede von durch Feuer geschleuderten Kugeln bei Gelegenheit der Belagerung von Alicante 1351, in Rußland wird um 1389, in Schweden um 1400 Artillerie eingeführt. Der Gebrauch der Kanonen und Bombarden hat sich offenbar sehr rasch verbreitet, wenn auch anderseits die Bewaffnung der Infanterie mit Piken lange Zeit, in Frankreich bis zur Zeit Ludwigs XIV., beibehalten wurde, und die durch ihre Bogenschützen berühmten englischen Armeen auch

lange Zeit hindurch ihre alten Waffen führten und noch 1627 bei Belagerung der Insel Ré mit Bogen und Pfeil kämpften.

Das griechische Feuer verschwand allmählich aus der Kriegführung, im Maße als man die Verwendung des Schießpulvers vielseitiger gestaltete. So benutzte man die Pulverexplosion bald nicht mehr ausschließlich zum Schleudern von Geschossen, die Artilleristen lernten auch, Minen zu graben, diese mit Pulverladungen zu besetzen und durch deren Explosion die Mauern von Festungen zu zerstören. Eine andere Neuerung war die, an Stelle von steinernen oder eisernen Vollkugeln Hohlgeschosse abzuschießen. Diese waren wohl aus den alten Feuertöpfen entstanden, sollten aber nicht mehr wie diese nur einen Brand erzeugen. Die Wände der Hülsen wurden dicker gemacht und ihr Inneres wurde mit Pulver gefüllt, das erst später zur Explosion kam als das zum Abschießen des Geschosses benutzte. So entstand die Bombe, durch deren in der Ferne erfolgende Explosion die zerstörende Wirkung der Kugeln bedeutend verstärkt wurde. Die Bomben traten im 16. Jahrhundert auf, erlangten im 17. eine große Wichtigkeit und sind heutzutage so vervollkommnet, daß die Vollkugeln dagegen eine nur unbedeutende Rolle spielen.

Gegen Ende des 17. Jahrhunderts fing man auch an, die Explosivkraft des Pulvers im Bergbau und Straßenbau zum Sprengen von Steinen und zur Beseitigung von Hindernissen aller Art nutzbar zu machen. Bis dahin hatte man sich für diese Zwecke nur der Menschenkraft bedient, die wohl durch Feuer und auch durch Wasser unterstützt wurde, um das Gestein mürbe zu machen. Jetzt war man aber im Besitz einer ungeheuer viel größeren Kraftquelle, und durch ihre rationelle Benutzung, besonders durch Erfindung neuer mächtiger Sprengmittel, hat man die erstaunlichsten Erfolge erzielt.

Die erste sichere Nachricht über die Verwendung von Schießpulver zur Sprengarbeit findet sich in dem Protokolle des Schemnitzer Berggerichtsbuches vom 8. Februar 1627, wonach ein Tiroler Bergmann, Caspar Weindl, die erste Sprengung an diesem Tage durchgeführt hätte.[1]) Von Schemnitz aus wurde die Sprengarbeit nach Böhmen und dem Harze eingeführt, und zwar 1632 in Clausthal, sodann 1645 in Freiberg, 1670 in England, 1724 erst in Schweden. Die elektrische Zündung wurde im Jahre 1823 durch Harris, die Sicherheitszünd-

1) Guttmann in Muspratts Techn. Chemie, 4. Aufl., Bd. 7, 780.

schnur 1831 durch Bickford und die Bohrung mit gepreßter Luft 1854 durch Brunton und Bartlett erfunden.

Jahrhunderte hindurch war Schwarzpulver das für Schieß- und Sprengzwecke allein verwendete Triebmittel. Erst das 19. Jahrhundert brachte neue Sprengstoffe, zunächst die sog. Nitrokörper, die Salpetersäureester von Zellulose und ähnlichen Kohlenhydraten. Im Jahre 1832 hat Braconnot gefunden, daß aus Holzfasern, Stärkemehl u. dgl. durch Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure leicht verbrennliche Stoffe entstehen, welche er Xyloidin nannte. Pelouze zeigte im Jahre 1838, daß dies Xyloidin bei 180° sich entzünde, aber auch durch starken Schlag explodiere. Er empfahl es zur Anwendung in der Feuerwerkerei. J. B. Dumas benutzte Papier zur Herstellung eines ähnlichen Körpers, welchen er Nitroamidin nannte. Alle diese Produkte waren indessen von ungleichmäßiger Wirkung und ungenügender Haltbarkeit.

Ein brauchbares Produkt, welches das größte Aufsehen erregte, erhielt zuerst Schönbein in Basel im Jahre 1845 durch die Einwirkung von Salpetersäure auf Baumwolle. Ohne daß die Struktur der Baumwolle äußerlich sichtbare Veränderungen erfuhr, wurde sie in einen äußerst explosiven Körper umgewandelt, der sich als zu Schieß- und Sprengzwecken geeignet erwies. Schönbein, der dem Präparat später den Namen Schießbaumwolle gab, hielt dessen Bereitung geheim, und so kam es, daß R. Böttger in Frankfurt a. M. im Jahre 1846 die gleiche Erfindung machte. Beide Forscher vereinigten sich und boten das Verfahren dem Deutschen Bunde zum Erwerb an. Es wurde ihnen eine Nationalbelohnung in Aussicht gestellt, falls die Schießbaumwolle das Schießpulver für den Gebrauch in Feuerwaffen mit Vorteil ersetzen könne.

Inzwischen hatte auch F. J. Otto in Braunschweig die explosive Baumwolle hergestellt, und er zuerst brachte das Verfahren an die Öffentlichkeit durch einen im Oktober 1846 in der Augsburger Allgemeinen Zeitung erschienenen Aufsatz.

Nun wurden zahlreiche Versuche bekannt, nach welchen die Baumwolle durch andere ähnliche Stoffe, Flachs, Sägespäne u. dgl., der Salpetersäurebehandlung unterworfen wurden; auch das Verfahren selbst wurde abgeändert. Karmarsch und Heeren in Hannover, sowie Knop in Leipzig zeigten, daß ein Gemisch von konzentrierter Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure viel vorteilhafter sei

als die erstere Säure allein, indem das bei der Einwirkung von Salpetersäure auf die Baumwolle entstehende Wasser von der Schwefelsäure gebunden wird und dadurch nicht die Salpetersäure verdünnen und in ihrer Wirkung schwächen kann. Millon und Gaudin empfahlen, ein frisch bereitetes Gemisch von Salpeter und Schwefelsäure zu verwenden, wodurch die gesonderte Herstellung der Salpetersäure umgangen wird.

Die Versuche, welche eine Kommission in Mainz zur Prüfung der Schießbaumwolle auf ihre Verwendbarkeit angestellt hatte, waren nicht ungünstig ausgefallen. Im Jahre 1853 führte die österreichische Regierung nach Übereinkommen mit dem Deutschen Bunde die Schießbaumwolle, die nach Vorschrift des Hauptmanns v. Lenk in der von diesem eingerichteten Fabrik zu Hirtenberg bei Wiener-Neustadt hergestellt wurde, bei der Genietruppe als Sprengmittel und bei der Artillerie zur Füllung von Hohlgeschossen ein. Weniger geeignet erwies sich die Schießbaumwolle für Geschütze; die Kanonenrohre wurden von den Explosionsgasen angegriffen und von den hohen Explosionsdrucken zu sehr in Anspruch genommen.

Indessen war der Gebrauch der Schießbaumwolle wieder in Frage gestellt worden, nachdem mehrfach aus unaufgeklärten Ursachen gefährliche Explosionen in Fabriken und Magazinen stattgefunden hatten. Frederick Abel, der Chemiker des englischen Kriegsdepartements, zeigte 1865, daß diese Unfälle in der ungenügenden Reinigung der nitrirten Baumwolle ihren Grund hatten. Er gab eine wichtige Verbesserung des Verfahrens an, die darin bestand, daß die Schießbaumwolle nach erfolgter Nitrirung und Auswaschung in einem Papierzeug-Holländer zerkleinert wird. Die dadurch entstehende Pülpe ist leicht vollständig zu reinigen und läßt sich dann in die Form regelmäßiger Körper pressen. Hierdurch wurde die Aufbewahrung gefahrlos und die regelmäßige Explosion bei der Verwendung der Schießbaumwollstücke sichergestellt.

Eine folgenreiche Entdeckung wurde im Jahre 1846 durch Sobrero in Turin gemacht, nämlich die des Nitroglyzerins oder Pyroglyzerins, wie der Körper anfänglich genannt wurde. Angeregt durch die Arbeiten Pelouze's über die Einwirkung der Salpetersäure auf Zellulose und ähnliche Kohlenhydrate, hatte Sobrero zu dieser Reaktion das Glyzerin benutzt. Es entsteht auch hier kein wirklicher Nitrokörper, sondern ein Salpetersäureester des Glyzerins, der aber all-

gemein als Nitroglyzerin bezeichnet wird. Der Entdecker erkannte wohl die Bedeutung dieses flüssigen Körpers als Explosivstoff, vermochte aber nicht, seine technische Verwendung in diesem Sinne herbeizuführen. Zunächst fand das Nitroglyzerin eine unbedeutende therapeutische Verwendung, indem es in sehr verdünnter alkoholischer Lösung als Mittel gegen Kopfschmerzen und Migräne (unter der Bezeichnung Glonoin und Angioneurosin) diente. Es gehört auch jetzt noch dem Arzneischatze an.

Erst im Jahre 1863 wurden durch Alfred Nobel die ersten Versuche gemacht, den von ihm Nitroglyzerin genannten Körper für Sprengzwecke zu benutzen. Er brachte zunächst die Flüssigkeit durch kleine Pulverladungen zur Explosion. Allein die Handhabung erwies sich als zu gefährlich für die Bergarbeiter. Er empfahl dann, das Nitroglyzerin in Methylalkohol zu lösen und diesen kurz vor dem Gebrauch durch Zusatz von Wasser, in welchem das Nitroglyzerin unlöslich ist, wieder von letzterem zu trennen. Durch dies Verfahren wurde zwar die Empfindlichkeit des Nitroglyzerins so herabgesetzt, daß es transportfähig wurde, allein die Trennung von dem Methylalkohol war umständlich, und Gefahren waren doch nicht ausgeschlossen, sei es infolge der leichten Verdunstung des Holzgeistes, sei es aus anderen Ursachen.

Nobel hatte weiter Versuche angestellt, um das Nitroglyzerin durch Mischen mit festen Körpern in einen nichtflüssigen, halbfesten Zustand überzuführen. Er fand im Jahre 1866 ein hierzu sehr geeignetes Material in der Infusorienerde oder Kieselgur, die besonders in der Lüneburger Heide in einem mächtigen Lager vorkommt. Damit erhielt er ein sehr plastisches, gegen Stoß fast unempfindliches Produkt, das leicht in Bohrlöcher eingeführt werden kann. Er nannte es Dynamit.

Schießbaumwolle wie Dynamit fanden alsbald eine sehr ausgedehnte Anwendung, besonders im Bergbau, wenn sie auch nicht ganz frei von gewissen Übelständen waren. Die in bestimmte Formen gepreßte Schießbaumwolle ließ sich oft nicht glatt in die Bohrlöcher bringen und wirkte oft zu plötzlich und kräftig. Dynamit nimmt bei Zutritt von Wasser dieses auf und läßt Nitroglyzerin austreten; bei niedriger Temperatur gefriert es zu einer steinharten Masse, die gegen jede mechanische Einwirkung von außen (beim Zerkleinern der festen Masse z. B.) äußerst empfindlich ist.

Nobel hatte den glücklichen Gedanken (1878), beide Sprengstoffe miteinander zu kombinieren. So entstand die Sprenggelatine,

welche bald das im Bergbau am meisten verwendete Sprengmittel wurde und auch für Kriegszwecke als Füllmittel für Granaten u. dgl. sich als brauchbar erwies. Zellulose bildet außer der Schießbaumwolle noch andere Salpetersäureester, welche weniger Salpetersäurereste enthalten als jene. Ein zuerst als „Dinitrozellulose" bezeichnetes Produkt vermag sich in Ätheralkoholgemisch aufzulösen. Eine solche Lösung ist das bekannte Kollodium. Nobel fand, daß diese Dinitrozellulose sich auch in Nitroglyzerin auflöst und damit, je nach den Verhältnissen, eine zähe gallertartige bis hornartige Masse bildet. Hier wird also die Gelatinierung oder Plastizierung des Nitroglyzerins nicht durch Zumischung eines unwirksamen Körpers wie Kieselgur bewirkt, sondern eines Stoffes, der selber ein starker Explosivstoff ist. Schon 8 Prozent Dinitrozellulose sind hinreichend, um das Nitroglyzerin zu gelatinieren, also eine bei weitem geringere Menge, als von Kieselgur erforderlich ist. Es ist ersichtlich, daß die Gelatinedynamite im allgemeinen viel kräftigere Sprengstoffe sind als der Gurdynamit.

Man suchte nun auch nach anderen starken Explosivstoffen und Gemischen, deren Eigenschaften sie besonders für Kriegszwecke brauchbar machten. Zunächst zogen die wirklichen Nitrokörper, und unter diesen Pikrinsäure, das Trinitrophenol, die Aufmerksamkeit auf sich. Borlinetto hat im Jahre 1867 ein Gemisch von Pikrinsäure, Natronsalpeter und Kaliumbichromat als Sprengpulver empfohlen. Kalium- und Ammoniumpikrat wurden auch in England und Nordamerika zur Füllung von Bomben verwendet. Großes Aufsehen erregte die von Eugen Turpin in Paris (1887) erfundene Verwendung von Pikrinsäure in gepreßtem und geschmolzenem Zustande, sowie in Verbindung mit Kollodium, zum Füllen von Granaten. Ein solches Produkt ist das in der französischen Armee eingeführte Melinit. Die dem Trinitrophenol homologen Trinitrokresole in Form der Ammoniumsalze werden seit 1888 als Ekrasit in der österreichischen, als Kresylit in der französischen Armee gebraucht. Seit 1904 etwa hat das Trinitrotoluol eine außerordentliche Bedeutung für die Sprengstoffherstellung erlangt.

Je genauer man, besonders infolge der Arbeiten Berthelot's und seiner Schüler, das Wesen der Explosion kennen lernte, und je bessere Prüfungsmethoden ausgearbeitet wurden, um so mehr wurden die verschiedensten Stoffe, besonders Nitrokörper, auch Diazoverbindungen, in den Bereich der Sprengtechnik gezogen. Es würde zu weit

führen, sie hier alle aufzuzählen; bei der späteren Beschreibung der einzelnen wichtigeren Sprengstoffe werden auch die geschichtlichen Daten angegeben werden.

Nur auf einen Fortschritt aus neuerer Zeit sei noch kurz hingewiesen. Das ist die Einführung des rauchlosen Pulvers. Ein solches Schießpulver, dessen Explosionsprodukte rein gasförmiger Natur sind, ohne feste Bestandteile, also keinen Rauch, höchstens Wassernebel bilden, wurde zuerst 1886 von Vieille aus in Äther gelöster Schießbaumwolle und Pikrinsäure hergestellt. Fast sämtliche Staaten sind seitdem mit großem Eifer bestrebt gewesen, ähnliche rauchlose oder rauchschwache Pulver in ihren Armeen einzuführen, wobei noch der wichtige Erfolg erzielt wurde, Gewehre von kleinem Kaliber zu benutzen, also den Soldaten mit einer größeren Anzahl von Patronen als bisher auszurüsten. Jetzt ist in raschem Verlauf das Jahrhunderte hindurch gebrauchte Schießpulver fast vollständig durch das rauchlose Pulver verdrängt worden.

Welche Bedeutung die Explosivstofftechnik für den modernen Krieg hat, ist heute unnötig zu sagen. Dieser ist zu Lande und zu Wasser vorwiegend ein Artillerie- und Minenkrieg geworden. Nicht minder offensichtlich ist die immer vielseitiger werdende Verwendung der Explosivstoffe im Bergbau, Straßenbau usw.

Zweites Kapitel.

Theorie der Sprengstoffe.

1. Die Sprengkraft und ihre Elemente.

Die Verwendung der Explosivstoffe für Kriegszwecke und im Bergbau beruht auf der plötzlichen Entwicklung eines beträchtlichen Gasvolumens in einem Raume, welcher zu klein ist, um dies Gasvolumen bei dem Atmosphärendruck enthalten zu können. Dies bedingt eine mehr oder weniger große Spannkraft, die in einem sehr kurzen Zeitraume entwickelt wird und deshalb große dynamische Wirkungen ausübt. Die plötzliche Entwicklung eines großen Gasvolumens aus einem viel kleineren Anfangsvolumen der Masse bildet die Explosion, welche Schall- und heftige mechanische Wirkungen hervorruft. Man nennt die Erscheinung auch Detonation, wenn sie den höchsten Grad der Geschwindigkeit und Energie erreicht. Der Gasdruck überträgt die lebendige Kraft der Gase auf die Geschosse oder zertrümmert die Wände des Raumes, in welchem die Explosion erfolgt.

Die Spannkraft der Gase kann wirksam werden durch die Ausdehnung von vorher zusammengedrückten Gasen, wie bei der Windbüchse, oder durch den aus einer Flüssigkeit durch Erhitzen entwickelten Dampf, wie in der Dampfmaschine, oder endlich durch eine chemische Reaktion, welche aus einem festen, flüssigen oder gasförmigen Körpersystem plötzlich eine große Menge Gas und große, die Gasausdehnung steigernde Wärmemengen entwickelt. Die letztere Methode erzeugt die mächtigsten Wirkungen. Sie ist auch deshalb für Sprengzwecke vorzuziehen, weil sie keiner Hilfseinrichtungen zum Komprimieren von Gas oder zum Erhitzen von Flüssigkeiten bedarf.

Von den chemischen Vorgängen wählt man in der Praxis ausschließlich diejenigen, bei welchen Sauerstoff, der frei oder gebunden sein kann, auf oxydierbare Stoffe einwirkt, also Verbrennungen hervorruft. Das typische Beispiel für diese Art von Reaktionen ist das Knallgas, das Gemisch von 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoffgas. Auf gleiche Gewichte bezogen, liefert es sogar mehr kinetische Energie, als irgendein anderes Gemisch. Aber das Volumen dieses Sprengstoffes im Anfangszustand ist wegen seiner Gasform schon von vornherein so groß, daß die durch die Explosion erreichten Druckgrößen nicht sehr erheblich werden. Aus diesem Grunde, und weil das Handhaben von Gasen überhaupt unbequem ist, verwendet man im allgemeinen nicht gasförmige Explosivstoffe oder freien Sauerstoff. Fast ausschließlich kommen feste oder flüssige sauerstoffhaltige Verbindungen zur Verwendung, wie Kaliumnitrat, Salpetersäure, Kaliumchlorat, Ammoniumnitrat, Metalloxyde u. dgl. m.; ebenso hauptsächlich feste brennbare Stoffe, wie Schwefel, Kohle, Phosphor, Antimon, Aluminium, Ferrozyankalium, Kohlenhydrate und andere organische Verbindungen. Man kennt auch Explosivstoffe, welche keine Gemische sind, sondern den zur Verbrennung nötigen Sauerstoff und den brennbaren Stoff in einer einzigen chemischen Verbindung enthalten, wie Nitroglyzerin, Schießbaumwolle, Knallquecksilber. Aber auch sauerstofffreie Körper, wie Diazobenzolsalze, Stickstoffwasserstoffsalze u. a., können heftig explodieren. Derartige Körper sind unter Wärmeabsorption aus den Elementen gebildet, sie enthalten also eine Summe von Energie, welche bei ihrer plötzlichen Zersetzung frei wird und mechanische Wirkungen ausüben kann.

Dies führt uns zu einer Theorie der Sprengstoffe, bei welcher, wie ersichtlich, die Bildungswärmen der chemischen Verbindungen eine

maßgebende Rolle spielen. Diese Größen sind die Ergebnisse einer verhältnismäßig jungen Wissenschaft, der **Thermochemie**, welche besonders durch die klassischen Untersuchungen **M. Berthelot's**, sowie **Jul. Thomsen's** zu hoher Vollendung gebracht worden ist. Vorher war die Kenntnis der Sprengstoffe eine rein empirische. Heutzutage, im Lichte der Thermochemie, ist man imstande, eine Menge neuer Sprengmischungen herzustellen und ihre Eigenschaften einigermaßen sicher im voraus zu bestimmen. Die Thermochemie ist die Wissenschaft von den gegenseitigen Beziehungen zwischen chemischen und Wärmeerscheinungen, sie untersucht die Umwandlung von chemischer in Wärmeenergie und umgekehrt. Die Wärmeenergie ist in den Sprengstoffen latent, sie ist potentielle Energie, ihre durch Rechnung oder experimentell bestimmbare Größe ist ein Maß für die kinetische Energie. Die Umwandlung der Explosionswärme in mechanische Arbeit besteht in der durch die Wärme bewirkten Ausdehnung der Explosionsgase, wodurch sich unter Berücksichtigung der Detonationsgeschwindigkeit der entsprechende Gasdruck ergibt.

Die mechanischen Wirkungen einer Explosion hängen also ab von dem Volumen der bei der chemischen Reaktion gebildeten Gase und von der frei werdenden Wärmemenge, welche die das Volumen beeinflussende Temperatur bedingt. Wesentlich ist ferner drittens die Zeit, welche zur Vollendung und zur Fortpflanzung der chemischen Reaktionen erforderlich ist. Man unterscheidet in bezug auf die Zeitdauer brisante und langsam explodierende Sprengstoffe. Zu den ersteren gehören die Dynamite und die Ammonsalpetersprengstoffe, zu den letzteren das Schwarzpulver.

Um die Kraft eines Sprengstoffes zu bestimmen, muß man also die Natur der chemischen Reaktion kennen, woraus sich das Gasvolumen und nach den thermochemischen Bestimmungen die Menge der entwickelten Wärme ableitet, und ferner die Geschwindigkeit der Reaktion.

Die Natur der **Reaktion** ist bestimmt durch die Zusammensetzung des Sprengstoffs und durch die der Explosionsprodukte. Diese sind die der vollkommenen Verbrennung, wenn genügender Sauerstoff vorhanden ist, um die brennbaren Elemente in die letzten Oxydationsprodukte überzuführen, wie es z. B. beim Nitroglyzerin der Fall ist, dessen Kohlenstoff und Wasserstoff gänzlich in Kohlensäure und Wasser umgewandelt werden. Verwickelter wird der Vorgang, wenn es an Sauerstoff fehlt. Es finden dann zugleich mehrere Reaktionen statt.

Aus dem Schwarzpulver z. B., dem Gemisch von Kaliumnitrat, Kohle und Schwefel, entstehen nicht nur Kohlensäure, Kaliumkarbonat und Kaliumsulfat als Produkte der vollständigen Verbrennung, sondern auch Kohlenoxyd und Schwefelkalium infolge unvollständiger Verbrennung. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Verbrennungsprodukte bei der hohen Explosionstemperatur nicht immer dieselben sind, wie sie nach dem Erkalten beobachtet werden. Wasserdampf kann in seine Elemente Wasserstoff und Sauerstoff, Kohlensäure in Kohlenoxyd und Sauerstoff dissoziiert sein. Zu dieser Dissoziation wird Wärme verbraucht, die allerdings bei der Abkühlung wieder frei wird.

Die bei der Explosion entwickelte Wärmemenge ist aus den Reaktionsprodukten für konstanten Druck oder für konstantes Volumen zu berechnen. Ein Teil dieser Wärmemenge wird bei der Verwendung der Sprengstoffe in mechanische Arbeit umgesetzt. Bei dem gewöhnlichen Schießpulver wird in dieser Weise etwa $\frac{1}{3}$ der Gesamtwärme nutzbar gemacht.

Aus der chemischen Reaktion ist auch das Volumen der Gase bei irgendeiner Temperatur abzuleiten. Dabei ist auch das Gasvolumen von Körpern, wie Wasser, die bei der Explosionstemperatur gasförmig sind, zu berücksichtigen. Aus dem Gasvolumen kann man den Druck der Gase bei der Explosionstemperatur berechnen. Da aber die Gasgesetze bei hohen Temperaturen nicht streng gültig sind, so zieht man es im allgemeinen vor, den Gasdruck mit Hilfe geeigneter Apparate direkt zu bestimmen.

Indessen ist zu berücksichtigen, daß die Zersetzungsgleichung nicht immer etwas von vornherein theoretisch Feststellbares ist, sondern daß bei manchen explosiven Umsetzungen ein verschiedener Reaktionsverlauf denkbar ist. Dies ist besonders dann der Fall, wenn nicht genügend Sauerstoff zur völligen Verbrennung der oxydabeln Elemente vorhanden ist, wie in der Schießbaumwolle. Für diese hat A. Noble berechnet, daß verschiedene Explosionszersetzungen möglich sind und demgemäß die Zersetzungsgase Kohlensäure, Kohlenoxyd, Wasserstoff, Methan und Wasserdampf in verschiedenen Mengen auftreten können. Demnach wird man auch verschiedene entwickelte Wärmemengen herausrechnen. Es ist daher sicherer in solchen Fällen, die Explosionswärme durch den Versuch im Kalorimeter festzustellen.

Die Zeit, in welcher die Explosion sich vollzieht, ist abhängig von der „Detonationsgeschwindigkeit". Hierüber später; zunächst sind die thermochemischen Verhältnisse zu erörtern.

2. Thermochemie.

Der erste Grundsatz, auf dem die Thermochemie beruht, lautet: Die bei irgendeinem chemischen Vorgange entwickelte Wärmemenge ist ein Maß für die Summe der bei demselben geleisteten chemischen und physikalischen Arbeiten. Dieser, auch als Grundsatz der Molekulararbeit zu bezeichnende Satz ist schon von Lavoisier und Laplace aufgestellt worden.

Die bei einer chemischen Reaktion zwischen Elementarstoffen entwickelte Wärme ist die Folge des Verlustes an lebendiger Kraft der kleinsten Teilchen, der Änderung ihrer Bewegungsgröße, der bei der Bildung neuer Verbindungen eintretenden molekularen Strukturveränderungen. Man bezeichnet diese Wärme auch als Bildungswärme der neuen durch die Reaktion entstandenen Verbindung. Diese Größe drückt im Wärmemaß auch diejenige Energie aus, welche erforderlich ist, um die Verbindung oder das neue System in den früheren Zustand oder das frühere System zurückzuführen. Das heißt also: die Bildungswärme ist gleich der Zersetzungswärme; sie ist für jede Verbindung eine bestimmte Größe.

Die Einheit, welche der Wärmemessung zugrunde liegt, wird Kalorie genannt. Man unterscheidet dabei:

1. Die große Kalorie (Kal.), d. i. diejenige Wärmemenge, welche erforderlich ist, um die Temperatur von 1 kg Wasser um 1° (genau von 14,5 auf 15,5°) zu erhöhen.

2. Die kleine Kalorie (kal.), welche diejenige Wärmemenge ausdrückt, durch welche die Temperatur von 1 g Wasser um 1° erhöht wird.

3. Die mittlere Kalorie (K) oder diejenige Wärmemenge, welche 1 g Wasser von 0° auf 100° erwärmt.

Im allgemeinen ist also 1 Kal. = 10 K = 1000 kal. Wenn es sich um beträchtliche Wärmemengen handelt, ist die Bezeichnung nach Kal. am bequemsten.

Ein Beispiel erläutere das Vorhergehende. Blei vermag sich mit Jod zu verbinden und bildet damit Bleijodid. Der Chemiker pflegt diesen Vorgang auszudrücken durch die Gleichung: $Pb + 2J = PbJ^2$. Diese Gleichung besagt, daß 1 Atom Blei und 2 Atome Jod sich zu einem Molekül Bleijodid vereinigen. Da das Atomgewicht des Bleis 206,9 ist, das des Jods 126,97, so sagt die Gleichung ferner, daß 206,9 Gewichtsteile (Gramm) Blei und 253,8 g Jod 460,7 g Bleijodid bilden.

Die Gleichung gibt den Vorgang aber nicht vollständig wieder, denn bei der Bildung des Bleijodids wird Wärme entwickelt, und zwar eine für diese Verbindung, in Gramm-Molekülen ausgedrückt, ganz bestimmte Wärmemenge. Die vollständige Gleichung lautet: $Pb + 2J = PbJ^2 + 39{,}8$ Kal.

Mit anderen Worten: 39,8 Kal. ist die Bildungswärme des Gramm-Moleküls Bleijodid, oder der (an sich unbekannte) Energieinhalt des Systems 206,9 g Blei + 253,8 g Jod ist bei der Umwandlung in das System 460,7 g Bleijodid um 39,8 Kal. vermindert worden.

Es gibt nun auch Reaktionen, bei welchen Wärme nicht entwickelt, sondern aufgenommen wird, deren Bildungswärme also negativ ist, oder bei denen das neue System einen größeren Energieinhalt besitzt als das frühere. Z. B. die Bildung von Jodwasserstoff aus Jod und Wasserstoff tritt nur unter Zufuhr von Energie in Form von Wärme ein: $J + H = JH - 6$ Kal. 126,8 g Jod und 1,01 g Wasserstoff bilden 127,81 g Jodwasserstoff unter Aufnahme von 6 Kal.

Zur Zerlegung der Verbindungen in die Ausgangsstoffe ist der ihrer Bildungswärme entsprechende Aufwand an Energie erforderlich. Also um 1 Gramm-Mol. Bleijodid (460,7 g) in Blei und Jod zu spalten, müssen 39,8 Kal. Wärme oder eine äquivalente andere Energieform wieder zugeführt werden, welche Wärme dann in den frei werdenden Elementen als chemische Energie enthalten ist. Bei der Zersetzung von 1 Gramm-Mol. Jodwasserstoff (127,8 g) dagegen tritt eine Wärmeentwicklung von 6 Kal. ein.

Man hat also zwei Arten der Bildung chemischer Stoffe zu unterscheiden, welche durch die allgemeinen Formeln auszudrücken sind:

(1) $$A + B = C + q \text{ Kal.}$$

Dies ist eine exothermische Reaktion, und C ist eine exothermische Verbindung.

(2) $$A + B = C - q \text{ Kal.}$$

stellt eine endothermische Reaktion dar, und C ist endothermisch.

Die Vorgänge, welche bei der Zersetzung explosiver Verbindungen stattfinden, sind immer exothermischer Art; es wird immer Wärme frei. Das Körpersystem, welches der explosiven Zersetzung fähig ist, muß also endothermischer Art sein.

Man sieht dies z. B. sehr schön bei der Zersetzung der Metalloxalate (Berthelot)[1])

1) Matières explosives 2, 125.

$$ZnC^2O^4 = Zn + 2CO^2 - 42{,}8 \text{ Kal.}$$
$$Ag^2C^2O^4 = Ag^2 + 2CO^2 + 29{,}5 \text{ Kal.}$$

Zinkoxalat ist überhaupt nicht zersetzbar ohne dauernde Einwirkung fremder äußerer Energie; Silberoxalat dagegen ist ein wirklicher Explosivstoff, welcher, wenn durch Schlag oder Erhitzen auf 130⁰ der Anstoß zur Reaktion gegeben ist, lebhaft detoniert.

Zur Messung der Änderung des Wärmezustandes oder der Wärmetönung eines Körpersystems in Flüssigkeiten, bei Lösungen, bei Neutralisationen z. B., bedient man sich des Mischungskalorimeters. Es ist dies ein Gefäß aus Glas oder Metall, in welchem die aufeinander einwirkenden Stoffe von bestimmter Temperatur miteinander gemischt werden. Die Temperaturänderung, welche dabei die vorhandene, genau gemessene Wassermenge erfährt, wird bestimmt und daraus wird die Wärmemenge berechnet. Die Wärmemenge, die bei einem Vorgang entwickelt oder aufgenommen wird, ist $Q = c \cdot m \cdot (t_2 - t_1)$, wo c die spezifische Wärme, m die Masse, t_1 die Anfangstemperatur, t_2 die Endtemperatur der Kalorimeterflüssigkeit (Wasser) bedeutet. Der zu untersuchende Körper habe die Temperatur t_3 und die Masse m_1. Die Ausgleichstemperatur t_2 wird bestimmt. Es ist dann $Q = cm(t_2 - t_1) = c_1 m_1 (t_3 - t_2)$.

Zum Messen der Wärmetönung bei Verbrennungen dient das Verbrennungskalorimeter. Dieses (die **Berthelotsche** oder **Mahlersche** Bombe) besteht aus einem verschließbaren Stahlhohlzylinder, welcher innen mit Gold, Platin oder Email überzogen ist. In diesem wird eine bestimmte Menge des betreffenden Stoffes, wenn nötig nach Zulaß von komprimiertem Sauerstoff, mit Hilfe eines Platindrahtes durch elektrische Glüh- oder Funkenzündung verbrannt. Die Bombe befindet sich in einem Mischungskalorimeter. Die Temperaturänderung, welche dessen bestimmte Wassermenge erfährt, wird genau am Thermometer festgestellt, woraus sich, wie angegeben, die Wärmetönung Q ergibt.

Der **zweite Hauptsatz** der Thermochemie betrifft die **Äquivalenz** zwischen Wärme und chemischer Umwandlung; er lautet: Wenn ein System einfacher oder zusammengesetzter Körper unter bestimmten Verhältnissen gegeben ist und dasselbe physikalische oder chemische Änderungen erfährt, welche das System in einen neuen Zustand überführen, ohne daß dabei äußere mechanische Wirkungen vollbracht werden, so hängt die bei diesen Änderungen erzeugte oder absorbierte

Wärmemenge einzig von dem Anfangszustande und dem Endzustande des Systems ab, ist aber dieselbe, welches auch die Art und die Folge der Zwischenzustände sein mag.

Dies zuerst von Germain H. Heß (1840) in St. Petersburg ermittelte Gesetz ist von großer Wichtigkeit, da es häufig ermöglicht, die Bildungswärme eines Körpers zu berechnen, wenn deren direkte Bestimmung im Kalorimeter nicht möglich ist. Z. B. der Kohlenstoff bildet mit Sauerstoff zwei Oxydationsstufen, das Kohlenoxyd CO und die Kohlensäure CO^2. Bei der vollständigen, im Kalorimeter ausführbaren Verbrennung entsteht nur Kohlensäure, und der Versuch ergibt: $C + 2O = CO^2 + 94{,}3$ Kal. Anderseits kann man das brennbare Kohlenoxydgas auch mit Sauerstoff zu Kohlensäure verbrennen. Dieser Vorgang entspricht der Gleichung $CO + O = CO^2 + 68{,}3$ Kal. Da nun die Wärmeentwicklung bei der Bildung der Kohlensäure aus den Elementen stets dieselbe (94,3 Kal.) ist, einerlei ob der Vorgang auf einmal oder in mehreren Abschnitten verläuft, so folgt als Bildungswärme des Kohlenoxyds $C + O = CO + 94{,}3 - 68{,}3 = 26$ Kal.

Dieser Satz ermöglicht es auch, die bei der Umwandlung eines Explosivstoffes entwickelte Wärme in den Fällen zu bestimmen, wo keine vollständige Verbrennung stattfindet, aber die Produkte analytisch bestimmt sind. Man muß kennen 1. die Wärme, welche durch die vollkommene Verbrennung des Explosivstoffes entwickelt wird, und welche kalorimetrisch, erforderlichenfalls unter Verwendung von reinem Sauerstoff oder Sauerstoff abgebenden Stoffen, bestimmt werden kann; 2. die Wärmemenge, welche durch die vollkommene Verbrennung der Explosionsprodukte entwickelt wird, und welche berechnet werden kann, wenn diese durch die Analyse festgestellt sind. Die Differenz der beiden Größen bildet die gesuchte Wärmemenge.

Der zweite Satz ist besonders wichtig bei der Bestimmung der Bildungswärme organischer Körper, welche nicht direkt gemessen werden kann. Die Bildungswärme einer organischen Verbindung aus ihren Elementen ist die Differenz zwischen der Summe der Verbrennungswärmen der Elemente im freien Sauerstoff und der Verbrennungswärme der Verbindung, unter Bildung der gleichen Verbrennungsprodukte. Umgekehrt kann man die Verbrennungswärme eines aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff zusammengesetzten Körpers berechnen, wenn man seine Bildungswärme kennt. Man nimmt die Summe der Wärmemengen, welche die in der Ver-

bindung enthaltenen Mengen Kohlenstoff und Wasserstoff, in freiem Zustande, bei ihrer Umwandlung in Kohlensäure und Wasser liefern, und zieht von dieser Summe die Bildungswärme des Körpers ab.

Der von Berthelot aufgestellte dritte Satz ist der Grundsatz der größten Arbeit. Er lautet: Jede chemische Veränderung, welche sich ohne Dazwischenkunft einer fremden Energie vollzieht, strebt zur Erzeugung desjenigen Körpers oder desjenigen Systems von Körpern, welche am meisten Wärme entbinden.

Dieser Satz ist nur vor bedingter Richtigkeit, aber in den meisten Fällen von praktischer Bedeutung zutreffend. In dem System Kalium + Chlor + Brom bildet sich nicht Bromkalium, sondern Chlorkalium, weil die Bildungswärme von KCl 106, die von KBr nur 90 Kal. beträgt. Damit hängt es auch zusammen, daß ein chemischer Vorgang sich um so leichter vollzieht, wenn die entstandenen Produkte in einer sekundären Reaktion neue Verbindungen eingehen, wodurch neue Wärmemengen frei werden. So zersetzt Chlor das Wasser nur langsam, da die freiwerdende Wärmemenge gering ist; $H^2O + Cl^2 = 2HCl + O + 10$ Kal. Wenn aber der freiwerdende Sauerstoff Gelegenheit findet, einen andern Körper, z. B. Schwefeldioxyd, zu oxydieren, so findet die Zersetzung des Wassers sehr energisch statt; $2H^2O + Cl^2 + SO^2 = H^2SO^4 + 2HCl + 74$ Kal.

Das Prinzip der größten Arbeit trifft nicht zu bei Reaktionen, die bei hohen Temperaturen verlaufen; bei solchen bilden sich vielmehr leicht dissoziierende Verbindungen, deren Spaltung unter Wärmebindung erfolgt. Ferner ist der von Carnot und besonders von Clausius entwickelte zweite Hauptsatz der Thermodynamik zu berücksichtigen, welcher die Umwandlung der verschiedenen Energiearten ineinander bei der Zustandsänderung eines Körpersystems betrifft. Die Zustandsänderung kann von zweierlei Art sein. Einmal kann der Energieinhalt des Körpers im Anfangs- und im Endzustande denselben Wert haben (theoretisch). Er durchläuft dann einen Kreisprozeß. Die von außen zugeführte Wärme wird vollständig zur Arbeitsleistung verbraucht, und beim umgekehrten Verlauf wird die Arbeit in Wärme verwandelt und nach außen abgegeben. So kann ein Gas, das in einem durch einen beweglichen Stempel verschlossenen Zylinder sich befindet, durch Wärmezufuhr eine gewisse Ausdehnung erfahren und den Stempel entsprechend heben; umgekehrt wird durch Niederdrücken des Stempels unter Wärmeabgabe das ursprüng-

liche Volumen wieder hergestellt. Bei nicht umkehrbaren Vorgängen ist dies nicht der Fall. Solche sind z. B. der Übergang von Wärme von heißeren auf kältere Körper, die meisten chemischen Prozesse, die exothermisch unter Wärmeentwicklung verlaufen.

Bei umkehrbaren Prozessen ist die Summe der Wärmemengen, welche von dem den Kreisprozeß durchlaufenden Körper aufgenommen und abgegeben werden, gleich Null; bei nicht umkehrbaren Prozessen ist sie negativ. Die in einem Sinne zur Umwandlung in eine andere Energieart verbrauchte Energie kann hier also nicht quantitativ wiedergewonnen werden. Die nicht umkehrbaren Veränderungen streben nach einem Grenzzustand für den Teil der Energie, der nicht mehr in andere Energie umgewandelt werden kann. Dieses Streben wird als Entropie bezeichnet.

Der Teil der Energie eines Körpersystems, welcher sich in mechanische Arbeit verwandeln läßt, heißt nach Helmholtz freie Energie (Arbeitsfähigkeit). Die Differenz der gesamten inneren Energie und der freien ist die gebundene Energie. Je größer diese, um so größer die Entropie. Die gebundene Energie im Wärmemaß ist gleich dem Produkt aus Entropie in die Temperatur.

Nicht umkehrbar sind die natürlichen, freiwillig verlaufenden Vorgänge. Z. B. Wasser fließt freiwillig abwärts und kann dabei Arbeit leisten; um es aber wieder auf das höhere Niveau zu bringen, ist neuer Aufwand an Arbeit erforderlich. Wärme kann nur Arbeit leisten, wenn sie von höherer auf niedrigere Temperatur sinkt usw.

Die chemischen Reaktionen nun sind nicht dadurch bedingt, daß chemische Energie in Wärme übergeht, wie es der dritte Satz Berthelot's aussagt, sondern dadurch, daß die freie Energie abnimmt. Nur diese kann in äußere Arbeit oder Wärmeenergie oder eine andere Art von Energie übergeführt werden, entspricht also dem Maximum äußerer Arbeit, welche irgendein Vorgang ohne Zufuhr von äußerer Energie leisten kann. Chemische Vorgänge hängen aber davon ab, daß die Entropie des Körpersystems möglichst groß wird.

Wenn nun auch dem Satz von der größten Wärmeentwicklung keine allgemeine Gültigkeit zugesprochen werden kann, so ist er doch als eine in den meisten Fällen zutreffende Regel anzusehen; er ist für die Beurteilung der Wirkung und die Herstellung von Explosivstoffen von großer Bedeutung.

Die Bildungswärmen aller wichtigeren chemischen Verbindungen,

besonders auch die für die Sprengstoffchemie in Betracht kommenden, sind mit Genauigkeit bestimmt worden. Man findet sie in Tabellenwerken zusammengestellt (z. B. im Chemiker-Kalender). Immerhin seien einige häufig benutzte Zahlen hier mitgeteilt (s. Tabelle).

Es ist dabei zu bemerken, daß die Wärmetönung sich ändert, wenn der betreffende Körper aus einem Aggregatzustand in einen andern übergeht. Es ist die latente Schmelz- bzw. Verdampfungswärme zu berücksichtigen. So verbraucht 1 kg Eis von 0° 80,03 Kal., um flüssiges Wasser von 0° zu werden; 1 g also 0,08 Kal., das Grammolekül H^2O also $18 \cdot 0{,}08 = 1{,}440$ Kal. Es ist nun die Bildungswärme $H^2 + O = H^2O$ (flüssig) + 69 Kal., daher $= H^2O$ (fest) + (69 + 1,4) 70,4 Kal.

Ferner ist die Temperaturänderung zu berücksichtigen. Die Differenz zwischen den Wärmemengen Q_T und Q_t, welche bei den verschiedenen Temperaturen T und t entwickelt werden, ist gleich der Differenz zwischen den Wärmemengen, welche von den Komponenten (U) und den Reaktionsprodukten (V) innerhalb jener Temperaturen aufgenommen werden, d. h. die Differenz ihrer mittleren spezifischen Wärmen. Die Kenntnis der letzteren Größen ist also notwendig. Man hat dann $Q_T = Q_t + U - V$.

Leider sind die spezifischen Wärmen, d. h. diejenigen Wärmemengen, welche erforderlich sind, um die Temperatur der Gewichtseinheit eines Körpers um 1° zu erhöhen, für höhere Temperaturen nicht genau bekannt. Im allgemeinen wächst die spezifische Wärme der Gase mit steigender Temperatur.

Endlich ist der Druck von Einfluß auf die Wärmetönung bei Reaktionen zwischen gasförmigen Körpern. Tritt keine Kondensation ein, so ist die entwickelte Wärmemenge die gleiche, sei es, daß die Reaktion bei konstantem Volumen, sei es, daß sie bei konstantem Druck erfolgt. Findet aber Kondensation statt, so ist die bei konstantem Druck p (bei Atmosphärendruck) entwickelte Wärme, dieselbe Temperatur vorausgesetzt, gleich der bei konstantem Volumen v entwickelten Wärme, vermehrt um das Produkt aus der absoluten Temperatur T und 0,002 der Differenz der Gasmolekularvolume (n — n′)

$$Q_{Tp} = Q_{Tv} + 0 \cdot 002\,(n - n')\,T,$$

n bezieht sich auf die Einheit der Anzahl Liter, welche von den gasförmigen Komponenten, reduziert auf 0° und 760 mm Druck, eingenommen wird. Diese Einheit ist 22,4 l, d. h. das Grammolekül aller

Bezeichnung	Komponenten	Verbindungen	Mol.-Gew.	Bildungswärme in Kal. für das Molekulargewicht in g		
				gasförmig	flüssig	fest
Chlorwasserstoff	H + Cl	HCl	36,5	+ 22	—	—
Wasser	H^2 + O	H^2O	18	+ 58,3	+ 69	+ 70,4
Ammoniak	H^3 + N	NH^3	17	+ 12,2	16,6	—
Schwefeldioxyd	S + O	SO^2	64	69,3	74,7	—
Schwefeltrioxyd	S + O^3	SO^3	80	92	—	103,8
Schwefelsäure	S + O^4 + H^2	H^2SO^4	98	—	192,2	193,1
Stickoxyd	N + O	NO	30	— 21,6	—	—
Salpetrige Säure	N^2 + O^3	N^2O^3	76	— 21,4	—	—
Salpetersäureanhydrid	N^2 + O^5	N^2O^5	108	— 1,2	+ 3,6	11,9
Salpetersäure	N + O^3 + H	HNO^3	63	+ 34,4	41,6	42,2
Kohlenoxyd	C + O	CO	28	26,1	—	—
Kohlensäure	C + O ^{2}	CO^2	44	97,65	—	—
Kaliumoxyd	K^2 + O	K^2O	94,2	—	—	98,2
Natriumoxyd	Na^2 + O	Na^2O	62	—	—	100,9
Magnesia	Mg + O	MgO	40	—	—	143,4
Aluminiumoxyd	Al^2 + O^3	Al^2O^3	102	—	—	385,6
Chlorkalium	K + Cl	KCl	74,6	—	—	105,7
Chlornatrium	Na + Cl	NaCl	58,5	—	—	97,9
Chlorammonium	N + H^4 + Cl	NH^4Cl	53,5	—	—	76,8
Kaliumsulfid	K^2 + S	K^2S	110,2	—	—	103,5
Natriumsulfid	Na^2 + S	Na^2S	78	—	—	89,3
Kaliumchlorat	Cl + O^3 + K	$KClO^3$	122,6	—	—	93,8
Natriumchlor.	Cl + O^3 + Na	$NaClO^3$	106,5	—	—	84,8
Kaliumperchlorat	Cl + O^4 + K	$KClO^4$	138,5	—	—	113,5
Kaliumsulfat	S + O^4 + K^2	K^2SO^4	174,2	—	—	344,3
Natriumsulfat	S + O^4 + Na^2	Na^2SO^4	142	—	—	328,5
Kaliumnitrat	N + O^3 + K	KNO^3	101,1	—	—	119
Natriumnitrat	N + O^3 + Na	$NaNO^3$	85	—	—	110,7
Ammoniumnitrat	N^2 + O^3 + H^4	NH^4NO^3	80	—	—	88,6
Kaliumkarbonat	C + O^3 + K^2	K^2CO^3	138,2	—	—	278,8
Natriumkarbonat	C + O^3 + Na^2	Na^2CO^3	106	—	—	270,8

Organische Verbindungen.

Bezeichnung	Formel	Mol.-Gew.	gasförmig	flüssig	fest	Verbrennungswärme bei konst. Druck
Methan......	CH^4	16	+ 18,9	—	—	213,5
Azetylen.....	C^2H^2	26	—58,1	—	—	315,7
Äthylen......	C^2H^4	28	— 14,6	—	—	341,1
Benzol......	C^6H^6	78	— 11,3	— 4,1	— 1,8	784,1
Naphthalin...	$C^{10}H^8$	128	—	—27,4	—22,8	1241,8
Nitrobenzol..	$C^6H^5 \cdot NO^2$	123	— 2	+ 5,1	+ 7,8	733,2
o-Dinitrobenzol.....	$C^6H^4(NO^2)^2$	168	—	—	+ 0,3	703,5
m-Dinitrobenzol.....	"	168	—	—	+ 6,8	697
p-Dinitrobenzol.....	"	168	—	—	+ 8,4	695,4
Trinitrotoluol	$C^7H^5(NO^2)^3$	227,1	—	—	— 0,8	834.4 [1]
Nitronaphthalin........	$C^{10}H^7NO^2$	173	—	— 2,2	— 6,5	1191
Phenol......	$C^6H^5 \cdot OH$	94	—	+ 4,5	+ 36,8	736
Trinitrophenol	$C^6H^2(NO^2)^3OH$	229	—	—	+ 46,8	—
Kaliumpikrat .	$C^6H^2(NO^2)^3OK$	267,1	—	—	+110,1	—
Glyzerin.....	$C^3H^8O^3$	92	—	+161,7	+165,6	397,2
Nitroglyzerin .	$C^3H^5(NO^3)^3$	227	—	94,2	—	361,2
Zellulose.....	$C^6H^{10}O^5$	162	—	—	230,4	680,4
Nitrozellulose .	$C^{24}H^{29}O^9(NO^3)^{11}$	1095	—	—	745,6	2518,1
Nitromannit..	$C^6H^8(NO^3)^6$	452	—	—	179,4	662
Knallquecksilber......	$C^2N^2O^2Hg$	284	—	—	—62,9	—

Gase (2 g Wasserstoff, 32 g Sauerstoff usw.) nimmt bei 0° und 760 mm den Raum von 22,4 l ein. n' ist die entsprechende Größe der Reaktionsgase. Also n und n' bilden einen Ausdruck für die Anzahl der Gasmoleküle vor und nach der Reaktion.

Auf die Temperatur t bezogen, wird, da $T = 273 + t$ ist, obige Gleichung zu:

$$Q_{tp} = Q_{tv} + 0 \cdot 546\,(n - n') + 0 \cdot 002\,(n - n')\,t.$$

Z. B. für die Reaktion $CO + O = CO^2$ bei konstantem Volumen wurde, auf die Temperatur 15° reduziert, gefunden + 67,9 Kal.

1) Bestimmung der Zentralstelle Neubabelsberg.

Man hat 1 Molekularvolumen CO (28 g), ½ Mol. Vol. O (16 g), 1 Mol. Vol. CO^2 (44 g), also $n - n' = 1 + ½ - 1 = ½$. Daraus berechnet sich $Q_{tp} = 68{,}19$ Kal.

Diese Beziehung gestattet also, die Differenz zwischen beiden Wärmemengen bei konstantem Druck bzw. Volumen für jede Reaktion, deren Formel man kennt, zu berechnen, und sie gilt nicht nur für diejenigen Reaktionen, wo alle Körper, Komponenten und Produkte, gasförmig sind, sondern auch für diejenigen, bei welchen einige Körper im Ausgangssystem oder im Endsystem flüssig oder fest sind. Die in den vorhergehenden Tabellen (S. 25, 26) angegebenen Bildungswärmen gelten für 15° Temperatur und Atmosphärendruck.

Wie schon bemerkt wurde, wird die Wärmetönung auch von der Wärmeaufnahmefähigkeit der Explosionsprodukte, d. h. von deren spezifischer Wärme, beeinflußt, und demnach auch die Explosionstemperatur und der Explosionsdruck. Ferner ist die spezifische Wärme auch der Komponenten zu berücksichtigen, um die Wirkungen einer gewissen Erwärmung der letzteren zu erfahren. Es seien deshalb hier die spezifischen Wärmen einiger für das Studium der Sprengstoffe in Betracht kommenden Körper mitgeteilt (S. 28).

Die spezifische Wärme fester Körper kann als konstant angesehen werden. Auch bei Wasser ist ihre Zunahme mit der Temperatur sehr gering. Bei Gasen ist sie je nach der Temperatur verschieden. Die spezifische Wärme von Gasen bei konstantem Druck ist immer größer als bei konstantem Volumen, da das Gas bei freier Ausdehnung äußeren Druck überwinden, also Arbeit leisten muß und dazu Wärme verbraucht; 1 g-Mol. 0,002 T Kal.

Die spezifische Wärme der Gase unter konstantem Druck (c_p) ist kalorimetrisch zu bestimmen; die spezifische Wärme bei konstantem Volumen (c_v) nur sehr schwierig, leichter das Verhältnis $\frac{c_p}{c_v}$. Im allgemeinen ist $c_p - c_v = 0{,}002$ Kal.

Die Einheit für die folgenden spezifischen Wärmezahlen ist diejenige Wärmemenge, welche erforderlich ist, um die Temperatur von 1 g Wasser um 1° zu erhöhen, also die kleine Kalorie (kal., s. oben S. 18). Man bezieht sie auf 1 g als Gewichtseinheit. Wird sie auf das Grammolekül (bzw. Grammatom) bezogen, so hat man die Molekularwärme (bzw. Atomwärme) des Körpers.

Bezeichnung	Formel	Mol.-Gew.	Spez. Wärme in kal. bei konstantem Druck bezogen auf		
			1 g	das Mol.	
Wasserstoff	H^2	2	3,41	6,82	0° bis 200°
Sauerstoff	O^2	32	0,217	6,95	dsgl.
Stickstoff	N^2	28	0,244	6,82	− 30° bis 200°
Chlor...........	Cl^2	71	0,224	8,59	10 bis 200°
Wasserdampf	H^2O	18	0,4805	8,65	130 bis 250°
Kohlenoxyd	CO	28	0,245	6,86	10 bis 200°
Kohlensäure	CO^2	44	0,215	9,46	100.
Chlorwasserstoff ..	HCl	36,5	0,185	6,75	20 bis 210°
Schwefeldioxyd ..	SO^2	64	0,154	9,86	10 bis 200°
Schwefel	S	31	0,177	5,65	
Kohlenstoff	C	12	0,241	2,89	Holzkohle
„	C	12	0,174	2,09	Koks
Aluminiumoxyd ..	Al^2O^3	103	0,188	21,4	
Chlorkalium	KCl	74,6	0,173	12,9	
Chlornatrium	NaCl	58,5	0,214	12,5	
Kaliumsulfid.....	K^2S	110	0,09	19	
Kallumsulfat.....	K^2SO^4	174,3	0,190	33,5	
Natriumsulfat ...	Na^2SO^4	142	0,229	32,4	
Kaliumkarbonat ..	K^2CO^3	138,2	0,216	29,1	
Natriumkarbonat .	Na^2CO^3	106	0,273	27,4	
Kieselsäure	SiO^2	60,4	0,19	11,4	

3. Arbeitsleistung.

Die Einheit der Arbeit (Produkt aus Gewicht und Fallhöhe eines Körpers) ist das Meterkilogramm. Jul. Rob. Mayer hat bekanntlich die Arbeit in Beziehung zur Wärme gesetzt und das, von Joule experimentell bestätigte, Wärmeäquivalent gefunden. Danach ist die Arbeit in eine bestimmte Wärmemenge umsetzbar und umgekehrt. 1 mkg = 0,0023409 Kal., also 1 Kal. = rund 427 mkg. Die Zahl 427 (J) ist das mechanische Wärmeäquivalent. Man hat also nur die bei der Explosion freiwerdende Wärmemenge mit 427 zu multiplizieren, um die theoretische Arbeitsleistung (den Energieinhalt) des Sprengstoffs zu finden.

Diese theoretische Arbeitsleistung (A) drückt allerdings nicht die tatsächliche Sprengwirkung eines Explosivstoffes aus. Ein großer Teil Wärme wird durch Leitung und Strahlung entfernt, dynamische Leistung wird zum Teil wieder in Wärme umgesetzt durch Reibung usw. In Schießwaffen soll nur $^1/_5$ bis $^1/_6$ der im Sprengstoff enthaltenen

Energie zum Fortschleudern des Geschosses nutzbar gemacht werden, bei Sprengarbeit noch weniger. Vor allem ist die Explosionsgeschwindigkeit von größter Bedeutung. Bei raschem zeitlichen Verlauf entstehen naturgemäß größere Anfangsdrucke. Zur Vergleichung der Arbeitswerte ist aber die Kenntnis der Größe A von Wichtigkeit. Folgende von W. Will aufgestellte Tabelle, in der Qv die Explosionswärme von 1 kg bei konstantem Volumen bedeutet, gibt hierüber Angaben.

Explosivstoff (1 kg)	Qv (H^2O flüssig)	A	Wertverhältnis (Sprenggelatine = 100)
Sprenggelatine (7 Proz. Kollodium) .	1640	700 280	100
Nitroglyzerin	1580	674 685	96
Nitromannit	1520	649 040	92
Dynamit (75 Proz. Nitroglyzerin).......	1290	550 835	79
Nitroglyzerinpulver (40 Proz. Nitroglyzerin)	1290	550 835	79
Schießwolle (13 Proz. Stickstoff)...........	1100	469 700	66
Schießwollpulver	900	384 300	54
Kollodiumwolle (12 Proz. Stickstoff) .	730	311 710	44
Ammonsalpeter (10 Proz. Nitronaphthalin)....	930	397 110	58
Pikrinsäure	810	345 870	49
Trinitrotoluol	730	311 780	44
Schwarzpulver	685	292 500	41
Ammonsalpeter	630	269 015	38
Knallquecksilber	410	175 070	25

Die Wärmemenge (Q), also der Energieinhalt der hier aufgezählten Sprengstoffe ist — worauf besonders hingewiesen sei — erheblich geringer, als der Energieinhalt gleicher Gewichte unserer gewöhnlichen Heizstoffe. 1 kg Holzkohle entwickelt bei völliger Verbrennung zu CO^2 8080 Kal., trocknes Holz etwa 3600 Kal., magere Steinkohle 6900, Petroleum etwa 12000 Kal., Dynamit dagegen nur 1290 Kal. Daraus folgt, daß die Wärmeentwicklung und die davon abzuleitende Arbeitsleistung nicht das allein Wesentliche an einem Sprengstoff sein können. Es muß noch etwas hinzukommen. Und das ist, daß der Energieinhalt eines Sprengstoffes innerhalb eines außerordentlich kurzen Zeitraums zur Wirkung gelange.

4. Die Zersetzungsgleichung.

Aus der Zusammensetzung eines Sprengstoffes kann man diejenige der Explosionsprodukte stets dann mit Sicherheit bestimmen, wenn der Sprengstoff genügend Sauerstoff enthält, um die oxydabeln Elemente in die sauerstoffreichste Oxydationsstufe überzuführen. Diese Zersetzung entspricht auch dem thermischen Maximum und der größten Arbeitsleistung. So ergibt sich z. B. die Zersetzungsgleichung für Nitroglyzerin: $2C^3H^5(O \cdot NO^2)^3 = 6CO^2 + 5H^2O + 3N^2 + \frac{1}{2}O^2$.

Diese Grenze wird allerdings in der Praxis nicht immer erreicht wegen der außerordentlich kurzen Dauer der Explosion, welche den Produkten nicht genügend Zeit zur Bildung des stabilsten Systems läßt, und wegen der plötzlichen Abkühlung, welche die Gase erfahren.

Wenn dagegen der Sprengstoff nicht so viel Sauerstoff enthält, um die gänzliche Oxydation herbeizuführen, oder wenn er (wie Diazobenzolchlorid oder stickstoffwasserstoffsaure Salze) gar keinen Sauerstoff enthält, so sind die Explosionserzeugnisse sehr verschieden, je nach den Explosionsbedingungen, besonders der Temperatur und dem Druck. Dies ist z. B. der Fall beim Schwarzpulver, bei der Schießbaumwolle und dem Kaliumpikrat. In solchen Fällen kann man nicht mit Sicherheit die Zusammensetzung der Explosionsprodukte und damit den Explosionsverlauf im voraus feststellen: es gehören dazu vielmehr besondere Analysen unter Berücksichtigung der Reaktionsbedingungen.

Recht lehrreich sind in dieser Beziehung die Untersuchungen Berthelot's[1]) über die Zersetzung des salpetersauren Ammoniums. Sie kann, je nach der Reaktionsgeschwindigkeit und der Zersetzungstemperatur, nach sieben verschiedenen Reaktionen erfolgen, die auch gleichzeitig stattfinden können:

1. $NH^4 \cdot NO^3 = NH^3 + HNO^3$. Diese Dissoziation scheint zunächst und bei niedrigster Temperatur einzutreten. Sie verbraucht notwendigerweise Wärme, — 41,3 Kal., bezogen auf festes, — 37 etwa, bezogen auf geschmolzenes Salz.

2. $NH^4 \cdot NO^3 = N^2O + 2H^2O$ (+ 10,2 Kal.). Diese Reaktion, bei welcher sich Stickoxydul entwickelt, tritt bei höherer Temperatur unter mäßiger Wärmezufuhr ein.

3. $NH^4 \cdot NO^3 = N^2 + O + 2H^2O$. Diese Zersetzung erfolgt ex-

1) La Force des matières explos. I., 20; Essai de Mécanique chimique, II, 43.

plosionsartig bei plötzlicher Erhitzung. Die Reaktion entwickelt + 30,7 Kal., ausgehend vom festen Salz, + 35 Kal. (geschm. Salz).

4. Außerdem ist noch die Bildung von Stickstoff und Stickstoffoxyd zu beobachten.

$NH^4 \cdot NO^3 = NO + N + 2H^2O$, unter Entwicklung von + 9,2 bzw. + 13 Kal. für festes bzw. geschmolzenes Salz.

5. Ferner hat man: $2NH^4 \cdot NO^3 = 3N + NO^2 + 4H^2O$. Auf 1 Mol. $NH^4 \cdot NO^3$ bezogen, würde diese Reaktion + 29,5 (festes Salz) bzw. + 33,5 Kal. (geschm. Salz) entwickeln.

6. $3NH^4 \cdot NO^3 = 2N^2 + N^2O^3 + 6H^2O$, wobei auf ein Mol. + 23,3 Kal. bzw. + 27 Kal. kommen. Indessen ist zu berücksichtigen, daß N^2O^3 (Salpetrigsäureanhydrid) nur in dissoziiertem Zustande existiert.

7. $5NH^4 \cdot NO^3 = 2HNO^3 + 4N^2 + 9H^2O$. Diese Bildung von Salpetersäure, Stickstoff und dampfförmigem Wasser kann z. B. unter dem Einfluß von Platinmohr eintreten. Die Zersetzung ergibt auf ein Mol. + 33,4 bzw. 37,5 Kal.

Die Möglichkeit einer Zersetzung in verschiedenem Sinne, je nach der Schnelligkeit der Erhitzung und der Zersetzungstemperatur, ist bei den Explosivstoffen wie bei allen unter Entwicklung von Wärme zersetzbaren Körpern vorhanden. Man muß aber dabei zwischen Gemischen und molekular homogenen Körpern unterscheiden. Bei letzteren (z. B. Schießwolle, Nitroglyzerin, Knallquecksilber) werden infolge der größeren Detonationsgeschwindigkeit die Zersetzungen zu einfachen und stabilen Produkten erfolgen.

In einem Körpergemisch, wie dem Schwarzpulver, können die aufeinander reagierenden Teilchen niemals so eng aneinander gelagert sein, wie in einer molekularen Verbindung. Hier können die örtlichen Bedingungen verschiedene Arten des Reaktionsverlaufes hervorrufen, und die Reaktionsprodukte haben infolge der raschen Abkühlung, die sie erfahren, nicht die Zeit, sich zu einem bestimmten, stets gleichen System umzusetzen. Dies erklärt, warum verschiedene Forscher für die Zersetzung des Schwarzpulvers z. B. zu sehr verschiedenen Reaktionsgleichungen gelangt sind.

Indessen darf man doch auch in diesen komplizierten Fällen a priori eine Reaktionsgleichung aufstellen. Nach der Regel von Mallard und Le Chatelier macht man die Berechnung so, daß man den in einem Explosivstoff enthaltenen Sauerstoff zunächst mit dem Kohlen-

stoff zu Kohlenoxyd vereinigt und den alsdann noch vorhandenen Sauerstoff zur einen Hälfte mit Kohlenoxyd zu Kohlensäure, zur anderen Hälfte mit Wasserstoff zu Wasser verbindet.

Für die Zersetzung der 11fach nitrierten Schießbaumwolle würde sich z. B. ergeben:

$$C^{24}H^{29}N^{11}O^{42} = 15CO + 9CO^2 + 9H^2O + 5 \cdot 5H^2 + 5 \cdot 5N^2.$$

Im allgemeinen entspricht diese Art der Berechnung den Analysenergebnissen ganz gut. Auch die Wärmeentwicklung scheint mit den aus der Zersetzungsgleichung zu berechnenden übereinzustimmen.

5. Gasvolumen.

Aus der theoretisch oder auf Grund der Analysen der Explosionsgase aufgestellten Zersetzungsgleichung lassen sich nun mehrere wichtige Folgerungen ziehen.

Außer der thermischen Wirkung zunächst die Kenntnis des **Gasvolumens** der Explosionsgase oder Nachschwaden, reduziert auf 0° und 760 mm Druck. Die in Gramm ausgedrückten Molekulargewichte der Gase nehmen bei 0° und 760 mm Druck den Raum von 22,4 l ein. Da der Ausdehnungskoeffizient aller Gase $0{,}003665 = \frac{1}{273}$ für 1° C beträgt, so ist das Gasvolumen des Grammoleküls bei t°, und wenn der Druck = b ist, in Litern: $22{,}4\left(1 + \frac{t}{273}\right) \cdot \frac{0{,}760}{b}$.

Die Zersetzungsgleichung des Nitroglyzerins

$$2C^3H^5(O \cdot NO^2)^3 = 6CO^2 + 5H^2O + 3N^2 + O$$

z. B. besagt zunächst, daß 454 g Nitroglyzerin bei der Zersetzung liefern: 264 g Kohlensäure, 90 g Wasser, 84 g Stickstoff, 16 g Sauerstoff. Für das Volumen bei 760 mm und 15° (Grubentemperatur) ergibt sich nach:

$$\begin{array}{llll} 22{,}4\left(1 + \frac{15}{273}\right) \cdot 6 \text{ Mol. } CO^2 & = 141{,}80 \text{ l} & \text{Kohlensäure,} \\ \quad " \quad " \quad " \cdot 5 \quad " \quad H^2O & = 118{,}10 \text{ "} & \text{Wasserdampf,} \\ \quad " \quad " \quad " \cdot 3 \quad " \quad N^2 & = 70{,}87 \text{ "} & \text{Stickstoff,} \\ \quad " \quad " \quad " \cdot \frac{1}{2} \quad " \quad O^2 & = 11{,}81 \text{ "} & \text{Sauerstoff} \\ & 342{,}58 \text{ l} & \text{Gas} \end{array}$$

auf 454 g oder 754,5 l auf 1 kg.

6. Zersetzungsgeschwindigkeit.

Die vorhergehenden Entwicklungen zeigen, daß die Zersetzungsgleichung eines Sprengstoffs nicht nur die Natur und die Mengen der Komponenten und der Reaktionsprodukte erkennen läßt, sondern, thermochemisch betrachtet, auch die bei der Reaktion entwickelte Wärmemenge Q. Aus diesen Daten ergeben sich nun weitere wichtige Schlußfolgerungen.

Damit die explosive Reaktion eintrete, ist die Temperatur der Sprengmasse an einer Stelle bis zu der Zersetzungstemperatur zu steigern. Wenn die bei der Zersetzung frei werdende Wärme ausreicht, um die Temperatur der benachbarten Teile in gleicher Weise zu erhöhen, so pflanzt sich die Zersetzung durch die ganze Masse fort. Die **Entzündungstemperatur**, also diejenige Temperatur, bei welcher die Verbrennung beginnt und der Anstoß zur Explosion gegeben wird, ist für verschiedene Stoffe verschieden. Schwarzpulver entzündet sich bei 315°, Knallquecksilber bei 186°. Andere Entzündungstemperaturen sind nach **Munroe**:

für Nitroglyzerin	203	bis 205°
komprimierte Schießbaumwolle	192	„ 201°
Dynamit Nr. 1	197	„ 200°
Gelatinedynamit	203	„ 209°.

Wenn viel Wärme durch Strahlung und Leitung verloren geht und zur Erhöhung der Spannkraft der Gase verbraucht wird, so kann die Temperaturerhöhung, d. h. die Geschwindigkeit der Molekularbewegung, so gering sein, daß keine Explosion eintritt. Wenn z. B. Azetylen durch Erwärmung in Benzol umgewandelt wird, so wird eine sehr erhebliche Menge Wärme frei, das vierfache der bei der Explosion von Pulver entwickelten Wärme, bezogen auf gleiche Gewichte. Dennoch erfolgt keine Explosion, weil die Wärme so allmählich auftritt, daß sie verschwindet, ohne erhebliche Temperatursteigerung zu bewirken (**Berthelot**).

Die molekulare Geschwindigkeit ist also ein wesentliches Element bei diesen Vorgängen. Die Gesetze, welche dabei in Frage kommen, faßt **Berthelot** folgendermaßen zusammen: Die molekulare Bewegung wächst mit der Temperatur in raschem Verhältnis. Sie nimmt ferner zu mit der Dichtigkeit des Stoffes, also mit dem Druck in einem gasförmigen System. Sie wird vermindert durch die Gegenwart eines inerten Körpers, welcher durch Wärmeverbrauch die Temperatur erniedrigt und auch die Dichtigkeit verringert. Schwarzpulver, welches

mit Sand vermischt ist, z. B. brennt ab, aber explodiert nicht; Dynamit, ein Gemisch von Kieselsäure und Nitroglyzerin, ist weniger brisant als Nitroglyzerin allein.

Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Reaktionen drückt die Zeit aus, welche dazu nötig ist, daß die Bedingungen, welche an einem Punkte die Reaktion hervorgerufen haben, sich folgeweise an allen andern Teilen der Masse wiederholen. Diese Geschwindigkeit wird, außer von der physikalischen Struktur und der chemischen Zusammensetzung der Masse (auch durch Anwesenheit reaktionsbeschleunigender Stoffe oder Katalysatoren) erheblich von dem Drucke beeinflußt. Schießpulver explodiert nicht im Vakuum, weil die heißen Verbrennungsgase sich verbreiten, bevor sie Zeit gehabt haben, ihre Wärme auf die benachbarten Pulverteile zu übertragen.

Es genügt auch nicht, einen Sprengstoff an einer Stelle auf irgendeine Weise zu entzünden. Nitroglyzerin und Schießbaumwolle zeigen große Verschiedenheiten in ihrem Verhalten gegen die „Initialzündung". Je nach der Art der Zündung kann Dynamit sich ruhig ohne Flamme zersetzen oder mit Flamme abbrennen oder im eigentlichen Sinne explodieren, und die Explosion kann gemäßigt oder heftig ausfallen. Besonders das Knallquecksilber ruft die letztere Art der Zersetzung hervor; es ist deshalb das in der Sprengtechnik hauptsächlich verwendete Zündmittel.

Berthelot hat diese Erscheinungen thermodynamisch erklärt. Er hat gezeigt, daß die lebendige Kraft des Initialstoßes sich an dem getroffenen Punkte in Wärme umsetzt, welche die Temperatur bis über die zur explosiven Zersetzung erforderliche erhöht, daß die plötzliche Zersetzung der ersten Partikel einen neuen, heftigen Stoß auf die benachbarten Teile ausübt, und daß dieser regelmäßige Wechsel von Stößen und Zersetzungen die Reaktion von Schicht zu Schicht überträgt. Hierdurch wird eine wirkliche explosive Welle erzeugt, welche sich mit bei weitem größerer Geschwindigkeit fortpflanzt als die einfache Entzündung. Hieraus ergibt sich die Wichtigkeit der Zündmittel, deren Funktion nicht bloß die Einleitung einer Verbrennung ist, sondern die Erzeugung der explosiven Welle. Und dies kann in sehr verschiedener Intensität erfolgen. Es gibt endothermische Verbindungen, d. h. solche, die durch ihre Zersetzung Wärme entwickeln, wie Azetylen, Zyan, Arsenwasserstoff usw., welche indessen weder durch Erhitzung, noch durch den elektrischen Funken zur Detonation

gebracht werden, wohl aber in heftigster Weise durch den plötzlichen Stoß des explodierenden Knallquecksilbers. Die explosive Welle erklärt auch die Erfahrung, welche die Artilleristen und Ingenieure wiederholt gemacht haben, daß eine Dynamitpatrone, die durch ein Knallquecksilberzündhütchen zur Detonation gebracht worden ist, bei anderen, außerhalb des Bereichs der direkten Entzündung liegenden, selbst in beträchtlicher Entfernung befindlichen Patronen die Detonation hervorzurufen vermag.

Man hat die Detonation der Sprengstoffe auf Vibrationen zurückführen wollen, wie sie die Schallwellen bilden. Aber die explosive Welle ist etwas von der Schallwelle durchaus Verschiedenes. Ohne auf die diesbezüglichen ausgezeichneten Untersuchungen Berthelots näher einzugehen, wollen wir nur kurz deren Ergebnisse anführen, die am besten in gasförmigen Medien erkannt werden. Während in der Schallwelle die lebendige Kraft und der Druckzuwachs gering ist und die Geschwindigkeit nur von dem physikalischen Zustand des schwingenden Mediums bedingt wird, ist es die Veränderung des chemischen Zustandes, welche sich in der Explosionswelle fortpflanzt und welche dem System eine enorme lebendige Kraft und einen beträchtlichen Druckzuwachs mitteilt. Diese Welle schreitet gleichmäßig fort, mit einer Geschwindigkeit, die wesentlich von der Natur des explosiven Gemisches abhängt, und die unabhängig vom Druck ist.

Bei der Explosion wird aus der zuerst entzündeten Schicht eine Anzahl Gasmoleküle mit all der Geschwindigkeit fortgeschleudert, welche der von der chemischen Verbindung entwickelten Maximaltemperatur entspricht. Der Stoß dieser Gasmoleküle, welche also nahezu die gesamte von der chemischen Reaktion entwickelte Wärmemenge enthalten, bedingt die Fortpflanzung dieser chemischen und kalorischen Wirkung in den benachbarten Schichten usw. Es wurden z. B. folgende Fortpflanzungsgeschwindigkeiten gefunden: in einem Gemisch von Wasserstoff und Sauerstoff 2840 m in der Sekunde, von Sauerstoff und Azetylen 2195 m, von Kohlenoxyd und Sauerstoff 1088 m, von Methan und Sauerstoff 2287 m.

Bei der gewöhnlichen Verbrennung dient nur ein geringer Teil der von der Ausgangsschicht entwickelten Wärme dazu, die Nachbarteile auf die Verbrennungstemperatur zu erhitzen; der größere Teil wird durch Strahlung, Leitung, Ausdehnung, Spannungvermehrung entfernt und aufgebraucht.

Die für explosive Gasgemische festgestellten Gesetze lassen sich nicht ohne weiteres auf feste und flüssige Sprengstoffe übertragen. Für solche sind mehrfach die Geschwindigkeiten der Explosionswelle durch direkte Messungen bestimmt worden. Nach Trauzl explodiert 1 kg Schwarzpulver als Würfel von 10 cm Seitenlänge in $^1/_{100}$ Sekunde, 1 kg Dynamit in $^1/_{50000}$ Sekunde. Indem man eine 67 m lange Dynamitpatrone zur Explosion brachte, wurde eine Geschwindigkeit von über 6000 m in der Sekunde gemessen. Bei Schießwolle sind Geschwindigkeiten von 5000 bis 7000 m beobachtet worden. Die von der deutschen Militärverwaltung ausgeführten Versuche in Wahn haben ähnliche Ergebnisse geliefert, für Sprenggelatine und Pikrinsäure etwa 7700 m, für Ammonsalpetersprengstoffe 2900 bis 3900 m in der Sekunde. Dabei hat sich herausgestellt, daß die Geschwindigkeiten verschieden sind, wenn der Sprengstoff frei in der Luft und wenn er eingeschlossen (wie im Bohrloche) explodiert. Im ersten Falle ist die Explosionsgeschwindigkeit von der Patronenstärke abhängig. Ein Ammonsalpetersprengstoff, der bei 30 mm Patronendicke 2900 m aufwies, ergab in einer Patrone von 50 mm Stärke 3900 m Fortpflanzungsgeschwindigkeit. Die Wirkung der festen Einschließung ergibt sich aus folgenden von Bichel ermittelten Zahlen.

	eingeschlossen	nicht eingeschlossen
Donarit	4137 m	3930 m
Ammonkarbonit I	3195 "	1753 "
Ammonkarbonit	3094 "	1649 "
Thunderit	3654 "	2137 "

H. Kast[1]) hat die Abhängigkeit der Detonationsgeschwindigkeit von drei Faktoren festgestellt. Diese sind der Durchmesser der Sprengstoffstrecke, die Festigkeit des Einschlusses, die kubische Dichte des Sprengstoffes. Je mehr diese zunehmen, um so größer ist auch der Explosionsdruck. Eine wesentliche Erhöhung der Detonationsgeschwindigkeit erfolgt im Verhältnis zum Durchmesser aber nur bis zu einer gewissen Grenze; für Nitrosprengstoffe liegt diese bei 10 mm Durchmesser, für Ammonsalpetersprengstoffe bei 40 bis 50 mm.

Auch die Art der Zündung ist von Einfluß auf die Entstehung der explosiven Welle. Je höher die Dichte des Sprengstoffs, um so stärker muß der Initialimpuls sein. Mittel zur Verstärkung der Zündung sind: Vergrößerung des Durchmessers von Sprengstoff und Zünd-

1) H. Kast, Montanist. Rundschau 1914, Nr. 17; 1915, Nr. 1 u. 2.

patrone, brisanter und leicht detonierbarer Zündsprengstoff, Hindurchführung der Zündladung durch die ganze Länge der Sprengstoffpatrone.

Die Abhängigkeit, in welcher die durch Stauchwirkung (s. S. 44) bestimmte Brisanz von Nitrosprengstoffen zur Detonationsgeschwindigkeit und zur Dichte steht, zeigen folgende von H. Kast ermittelte Zahlen:

Sprengstoff	d	st	v
Tetranitromethylanilin	1,53	3,91	7145
	1,59	3,94	7160
Pikrinsäure	1,53	3,95	7000
Trinitrobenzol	1,60	3,35	7000
Trinitrotoluol	1,45	2,93	6400
	1,60	3,13	6680

d = kubische Dichte; st = Stauchwirkung in mm;
v = Detonationsgeschwindigkeit.

Ein gutes Verfahren zur Bestimmung der Detonationsgeschwindigkeit von Explosivstoffen ist das von Dautriche angegebene.

Der Sprengstoff wird in eine Röhre (Fig. 1) Z gefüllt, zu der gewünschten Dichte zusammengepreßt und an einem Ende mit einer 1,5 g-Sprengkapsel d versehen. Zwei andere Sprengkapseln d, welche in genau gemessenem Abstande (etwa 10 cm) voneinander mit ihrem Boden an der Längsseite der Röhre anliegen, übertragen die Detonation auf zwei Detonationsschnüre AF und BG, deren Länge genau gemessen ist. Diese Zündschnüre sind dünne Bleirohre, die mit einem Sprengstoff (z. B. Trinitrotoluol) gefüllt sind, dessen Detonationsgeschwindigkeit mittels eines Chronographen bestimmt worden ist (z. B. 6880 m/sec). Die Enden der Zündschnüre laufen in einer Länge von etwa 20 cm (GF) nebeneinander her und sind auf einer Bleiplatte P befestigt. Auf dieser wird in halber Länge zwischen F und G eine Linie gezogen. Bei der Detonation des Sprengstoffs markiert sich auf der Bleiplatte die Stelle S, an welcher beide Zündschnüre gleichzeitig detonieren. Die Detonationsgeschwindigkeit ist in m/sec:

$$V = 6880\,\mathrm{m} \times \frac{AB}{200 + 2 \times ES}\,ES,$$

wobei AB und ES in Millimeter auszudrücken sind.

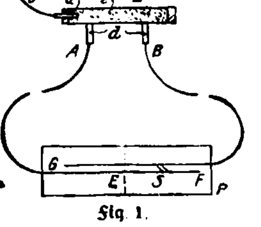


Fig. 1.

7. Initialimpuls.

Die oben erwähnte Verschiedenheit im explosiven Zerfall ein und desselben Sprengstoffs ist abhängig von der Art, wie die mehr oder weniger leicht auslösbare Zersetzung des „sensibeln" Systems eingeleitet wird, d. h. vom sog. Initialimpuls. Der Widerstand gegen den freiwilligen Eintritt der explosiven Reaktion muß an mindestens einem Punkte durch Einwirkung einer fremden Energie überwunden werden. Die explosive Umwandlung z. B. des Systems $H^2 + Cl^2$ (Chlorknallgas) in das System 2 HCl, wobei + 22 Kal. entwickelt werden, erfolgt unter Einwirkung des Sonnen- oder elektrischen Lichtes. In andern Fällen wird eine andere Form der Energie, Wärme, mechanische, wie Stoß, Druck, Reibung, oder chemische Energie, verwendet. Äquivalenz unter den verschiedenen Energiearten in bezug auf die Initialwirkung ist anscheinend nicht vorhanden.

Der Initialimpuls kann durch plötzliche starke Wärmezufuhr herbeigeführt werden (Funken-, Glühzündung). Stoffe, wie Pikrinsäure und Kaliumchlorat, welche bei allmählicher Wärmezufuhr ruhig schmelzen bzw. abbrennen, explodieren, wenn sie plötzlich sehr hohen Temperaturen ausgesetzt werden. Die plötzliche Wärmeentwicklung ist es auch wohl, welche bei der Schlag- und Stoßzündung durch die plötzlich in Wärme umgewandelte lebendige Kraft der bewegten Masse zur Wirkung kommt.

Am wirksamsten ist die gebräuchliche Sprengkapsel-(Knallquecksilber) zündung. Die Größe des Energieinhalts, der Dichte und der Detonationsgeschwindigkeit, also die starke Brisanz des Knallquecksilbers vermag, wie A. Nobel (1867) zuerst gezeigt hat, Sprengstoffe zur Detonation zu bringen, bei denen einfache Zündung nur ein Abbrennen herbeiführt oder sie gar nicht affiziert. Erst durch diese Feststellung ist der Bereich der Explosivstoffe außerordentlich vergrößert worden, insofern viele Stoffsysteme, deren Umsetzung unter Wärmeentwicklung verläuft, die aber an sich wenig empfindlich sind, erst durch diesen starken Initialimpuls zu wirklichen (indirekten) Explosivstoffen werden.

Durch die aussprühenden Funken einer nicht mit Sprengkapsel vereinigten Zündschnur wird die Dynamitladung eines Bohrlochs zunächst zum „Auskochen" gebracht; erst bei der unter dem Besatze stattfindenden Steigerung des Drucks und der Temperatur tritt Explosion ein. Eine Knallquecksilberzündung bewirkt aber momentane Detonation, hier, wie bei allen brisanten Sprengstoffen. Wahrscheinlich spielt

bei dem Initialimpuls die Berthelotsche explosive Welle eine wichtige Rolle; es ist sonst nicht gut das sehr verschiedene Verhalten höchst empfindlicher Stoffe wie Metallsalze der Stickstoffwasserstoffsäure, Knallquecksilber, Schwefelstickstoff usw. als Initiierungsmittel zu verstehen.

8. Explosionstemperatur.

Die Kenntnis der Explosionstemperatur ist zur Bestimmung des Drucks, unter welchem die Explosionsgase in einem bestimmten Raum stehen, erforderlich, wichtig auch deshalb, weil die Entzündung von Schlagwettern davon beeinflußt wird.

Die direkte Messung der hohen Explosionstemperaturen bietet außerordentliche Schwierigkeiten dar. Man ist wesentlich auf die theoretische Berechnung angewiesen.

Die theoretische Berechnung erfolgt auf Grund der kalorimetrischen Konstanten der in Frage kommenden Körper. Die bei der Reaktion freiwerdende Wärme (Q) wird durch die mittlere spezifische Wärme (c) der Explosionsprodukte dividiert: $t = \frac{Q}{c}$. Das Ergebnis ist richtig, vorausgesetzt, daß man die richtige spezifische Wärme einsetzt und die Menge Wärme (Q) der Bildungswärme der Produkte entspricht, welche bei den Explosionsbedingungen tatsächlich vorhanden sind. Die entwickelte Wärmemenge ist unabhängig von der Größe des Raumes, in welchem die Explosion sich vollzieht, ebenso von dem Verhältnis zwischen Anfangsdruck und entwickeltem Druck, bei konstantem Volumen. Es ist aber zu berücksichtigen, daß wir über die chemische Beschaffenheit der Explosionsprodukte bei dem Explosionsvorgange nicht genügend unterrichtet sind. Sind sie dieselben Stoffe, welche man nach Erkalten der Gase auf analytischem Wege findet? Bei der hohen Temperatur können die Verbrennungsprodukte dissoziiert und die Elemente frei vorhanden oder zu einfacheren Verbindungen zusammengetreten sein. Dann würde die im Moment der Explosion entwickelte Wärme geringer sein. Anderseits verringert sich die Dissoziation im Maße als der Druck beträchtlicher wird. Den Einfluß der Dissoziation ganz auszuschalten, ist wohl kaum angängig. Im allgemeinen scheint das Temperaturmaximum erheblich unterhalb der theoretischen Temperatur zu liegen.

Während die spezifische Wärme für feste Körper als konstant angesehen werden kann, nimmt sie bei Gasen mit der Temperatur rasch zu. Sie ist für Gase unter konstantem Volumen, wenn die Reaktion

in einem geschlossenen Gefäß stattfindet, oder bei konstantem Druck, nämlich dem der Atmosphäre, aber nur bei leicht erreichbaren Temperaturen bestimmt worden. Die spezifische Wärme von Gasen bei einem Druck von mehreren tausend Atmosphären, wie er bei Explosionen auftritt, und bei extremen Temperaturen ist unbekannt. Es ist eine wenig begründete Annahme, daß die spezifische Wärme zusammengesetzter Körper bei hoher Temperatur eine konstante Größe sei, unabhängig von Temperatur und Druck, und gleich der Summe der Wärmen ihrer gasförmigen Elemente unter konstantem Volumen.

Nach Mallard und Le Chatelier ist die spezifische Wärme durch eine Formel $c = a + bt$ auszudrücken, in welcher a und b Konstante sind. Die Molekularwärme (die spezifische Wärme des Grammoleküls) wird dann ausgedrückt in Kal. für

Kohlensäure durch	$6{,}26 + 0{,}0037\,t$
Wasserdampf „	$5{,}61 + 0{,}0033\,t$
Kohlenoxyd, Stickstoff, Sauerstoff durch	$4{,}8 + 0{,}0006\,t$.

Die Gleichung für die Temperatur wird dann: $t = \frac{Q}{a + bt}$ oder $bt^2 + at - Q = 0$, woraus folgt: $t = \frac{-a + \sqrt{4bQ + a^2}}{2b}$.

Z. B. Die theoretische Verbrennungswärme des Kohlenstoffs ergibt sich in folgender Weise. Oben ist die Bildungswärme der Kohlensäure aus $C + O^2$ zu 97,65 Kal. angegeben; d. h. 12 g Kohlenstoff (Holzkohle) geben bei ihrer Verbrennung in reinem Sauerstoff 97,65 Kal. oder 97650 kal., 1 g Kohlenstoff also 8137 kal. Wenn 12 g Kohlenstoff verbrennen, so entstehen 44 g Kohlensäure, aus 1 g Kohlenstoff also 3,66 g Kohlensäure. Da 0,215 kal. die spezifische Wärme der Kohlensäure, bezogen auf 1 g ist (s. S. 28), so folgt für die theoretische Verbrennungstemperatur der Holzkohle nach der Formel $t = \frac{Q}{c}$

$$T = \frac{8137}{3{,}66 \times 0{,}215} = 10338^0.$$

Erfolgt die Verbrennung in atmosphärischer Luft, so werden außer den 3,66 g Kohlensäure noch 8,82 g Stickstoff erhitzt werden, welche eine der spezifischen Wärme entsprechende Menge Wärme verbrauchen. Man hat dann

$$T = \frac{8137}{3{,}66 \times 0{,}215 + 8{,}82 \times 0{,}244} = 2766^0.$$

Bei Luftüberschuß wird die Temperatur natürlich noch weiter herabgesetzt.

Die theoretischen Verbrennungstemperaturen werden in Wirklichkeit nicht erreicht aus folgenden Gründen: 1. Es geht Wärme durch Leitung und Strahlung verloren. 2. Die spezifische Wärme der Gase ist in hohen Temperaturen viel größer, als experimentell bestimmt worden ist. Die berechnete Verbrennungstemperatur des Knallgases ($H^2 + O$) z. B. beträgt, wenn die spezifische Wärme des Wasserdampfes 0,48 Kal. ist: $\frac{58300}{18 \times 0,48} = 6748^0$. Ist diese aber doppelt so groß, nur die Hälfte. 3. In hohen Temperaturen tritt Dissoziation der Verbrennungsprodukte ein, wodurch Wärme verbraucht wird. Es ist möglich, daß Kohlensäure, Wasserdampf usw. sich bei der Explosionstemperatur gar nicht bilden können. Dann würde die Größe Q und damit die Explosionstemperatur niedriger sein, als die Rechnung ergibt. Anderseits wirkt hoher Druck der Dissoziation entgegen. Der bei der Explosion auftretende hohe Gasdruck kann möglicherweise die Dissoziationswirkung völlig aufheben. 4. Es ist nicht sicher, daß die explosive Zersetzung so verläuft, wie es die Theorie und die Analysen der abgekühlten Zersetzungsprodukte voraussetzen lassen.

Trotz der hieraus folgenden Vorbehalte ist die rechnerische Ermittelung der Explosionstemperatur von Wert, da sich daraus Folgerungen ergeben, welche experimentelle Bestätigung gefunden haben.

9. Explosionsdruck.

Der durch die Explosionsgase entwickelte Druck kann durch Rechnung oder durch direkte Messungen bestimmt werden.

a) Berechnung.

Nehmen wir an, alle Produkte der Explosion seien gasförmig, und die Temperatur dieser Gase im Augenblick der Explosion sei genau bekannt, so kann man hieraus mit Hilfe der bekannten Gasgesetze berechnen, welcher Druck entwickelt wird, wenn ein Sprengstoff in einem bestimmten Raume explodiert, und weiter die nacheinander auftretenden Druckgrößen, wenn das Volumen während der abnehmenden Spannung sich ändert, wie in dem Laufe eines Geschützes.

Es sei V_0 das Volumen der von einem bestimmten Gewicht (1000 g) Explosivstoff erzeugten Gase, reduziert auf 0^0 und 760 mm Druck, d. h. das spezifische Volumen,

V_t das Volumen derselben Gasmenge bei der Explosionstemperatur t und 760 mm Druck,

V' der Raum, welcher die Gasmenge aufnimmt (die Raumeinheit 1 l).

Nach dem Gay-Lussac'schen Gesetz verhalten sich bei konstantem Druck die Gasvolumina direkt proportional den absoluten Temperaturen

$$\frac{V_0}{V_t} = \frac{T_0}{T_1}, \text{ wo also } T_0 = t_0 + 273^0;\ T_1 = t_1 + 273^0.$$

Demnach ist: $\frac{V_0}{V_t} = \frac{273}{t + 273};\ V_t = \frac{V_0 (t + 273)}{273}$.

Nach dem Mariotte'schen Gesetz sind, bei konstanter Temperatur, die Volumina umgekehrt proportional den Drucken:

$$\frac{V_0}{V'} = \frac{P_1}{P_0}.$$

Die Größe P_0 drückt den Atmosphärendruck bei 0^0 aus, d. h. 1,033 kg auf 1 qcm.

f sei der gesuchte, von den Explosionsgasen (aus der Gewichtseinheit 1000 g Sprengstoff) bei der Explosionstemperatur t in der Raumeinheit (V'=1 l) hervorgebrachte Druck.

Dann ist: $\frac{f}{P_0} = \frac{V_t}{V'}$; also $f = \frac{P_0 . V_t}{V'} = 1{,}033 \cdot \frac{V_t}{V'}$ und nach Einsetzen des für V_t gefolgerten Wertes, da V'=1 ist: $f = \frac{1{,}033 \cdot V_0 (t + 273)}{273}$ oder $f = P_0 \frac{V_0 T}{273}$ ausgedrückt in kg pro qcm. Man bezeichnet das Verhältnis der Gasvolumina nach und vor der Explosion als „Volumfaktor" und analog das Verhältnis der Temperaturen $\frac{T}{273}$ oder $1 + \frac{t}{273}$ als den „Wärmefaktor". Man sieht, daß bei Gasen, wo V schon vor der Explosion sehr groß ist, der Volumfaktor klein ist, und daß auch der Wärmefaktor klein ist, wenn T nach der Explosion infolge von Wärmeverlusten klein ist.

Bei diesen Berechnungen wird vorausgesetzt, daß die Gase den Gesetzen der Ausdehnung durch die Wärme und der Volumenänderung durch Druckänderung gehorchen. Diese Gasgesetze sind zutreffend für Druckgrößen von etwa Atmosphärendruck und Temperaturen nicht höher als 500 bis 600°. Bei sehr starken Drucken und sehr hohen Temperaturen, also gerade unter den durch Explosion herbeigeführten Umständen, sind sie nicht mehr streng gültig. Die Rechnungen sind also nur unter gewissem Vorbehalt zu verwenden.

Berthelot sieht das Produkt aus spezifischem Gasvolumen und Explosionstemperatur $V_0 \cdot t = \frac{V_0 \cdot Q}{c}$ als Maß für die mechanische Arbeitsleistung der Sprengstoffe an, und er nennt die Größe $V_0 \cdot Q$ das „charakteristische Produkt“ des Sprengstoffs. Man darf darin aber nicht einen Wertmesser für die Explosivstoffe sehen, da ein wichtigstes Moment, die Detonationsgeschwindigkeit, dabei keinen Ausdruck findet.

b) Gasdruck-Meßapparate.

Man hat schon früh den Gasdruck durch direkte Messung zu bestimmen gesucht. Dies ist auch zu empfehlen, da die theoretische Berechnung, wie wir gesehen, mit nicht ganz zuverlässigen Faktoren zu tun hat. Die zu dem Zweck konstruierten Apparate beruhen auf der statischen oder der dynamischen Methode. Bei jener wird, wie bei der Wage, der zu messenden Kraft eine veränderliche Kraft entgegengesetzt, deren Größe man kennt, mit welcher man der anderen das Gleichgewicht zu halten sucht. Die dynamische Methode besteht in der Untersuchung der Bewegung, welche einem schweren Körper durch den Gasdruck mitgeteilt wird.

Einer der einfachsten und am längsten bekannten Druckmeßapparate ist der des Grafen Rumford vom Jahre 1792. Dies war im wesentlichen ein schmiedeeiserner Mörser, in dessen Bohrung die Pulverladung gegeben wurde, und der mit einer Einrichtung versehen war, um das Pulver mittels einer glühenden Eisenkugel zu entzünden. Auf den Mörser legte man Gewichte verschiedener Größe, und man beobachtete, ob das aufgelegte Gewicht nach dem Abfeuern gehoben wurde, so daß die Gase entweichen konnten.

Der Kerbapparat von Rodman (1857) und seine verschiedenen Abänderungen, ebenso der Apparat von Uchatius beruhen darauf, daß durch einen keilförmigen oder kreissegmentförmigen stählernen Meißel, welcher mit einem durch die Explosionsgase bewegten Kolben verbunden ist, auf einer Kupferplatte ein mehr oder weniger langer Einschnitt erzeugt wird.

Bei dem Apparat von Meudon beobachtet man die Verschiebung einer zylindrischen Bleimasse, welche durch die Explosionsgase in einen konischen enger werdenden Kanal getrieben wird.

Das Federdynamometer von Le Boulengé und die manometrischen Wagen von Deprez und Sébert (Accélérographe) beruhen auf der Verwendung eines Gegendruckes. Verschiedene hierher ge-

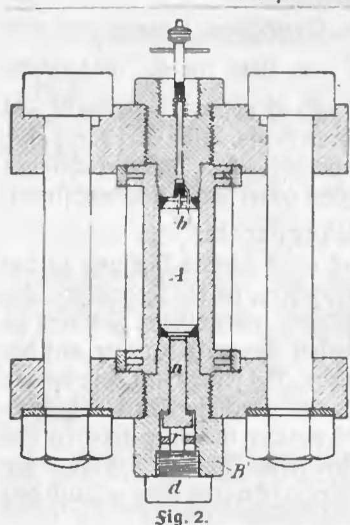


Fig. 2.

hörige Apparate sind in dem Werke von Guttmann, Die Industrie der Explosivstoffe, Braunschweig 1895, beschrieben.

Ein sehr beliebter Druckmesser ist der Stauchapparat (Crusher gauge) des englischen Kapitäns Noble (1868), der in etwas abgeänderter Form von Berthelot und Vieille sowie von Sarrau und Vieille zu Druckbestimmungen benutzt worden ist (Fig. 2). Man mißt dabei die Stauchung eines kleinen Kupferzylinders, der zwischen einem festen Amboß und dem Kopf eines Kolbens angebracht ist, auf dessen Basis von bekannter Fläche die Explosionsgase wirken. In dem stählernen Hohlzylinder A befindet sich die Sprengladung, welche freihängend angeordnet ist, so daß sie nicht in Berührung mit der Metallwand kommt, und welche auf elektrischem Wege durch die Leitungsdrähte bb zur Explosion gebracht wird. Die Gase wirken auf die Kolbenfläche des Stahlzylinders a von bekannter Größe, der verschiebbar mit geringer Reibung in einer entsprechenden Bohrung des unteren Kopfstückes B angeordnet ist. Zwischen den Stahlzylinder a und den Verschlußpfropfen d ist der Zylinder r aus Kupfer von 8 mm Durchmesser und 13 mm Höhe gesetzt, der unter dem Drucke des Stahlzylinders a zusammengequetscht wird. Die für die Stauchung erforderliche Kraft der drückenden Gase wird dadurch bestimmt, daß ein gleichgroßer Kupferzylinder in einer Quetschmaschine auf den gleichen Grad der Stauchung zusammengepreßt wird. Die Verschlußstücke, die durch Kupferringe gegen den Stahlzylinder abgedichtet werden, sind in schmiedeeisernen Scheiben eingeschraubt, welche ihrerseits durch sechs Bolzen zusammengehalten werden, wie auf der Zeichnung zu sehen ist. Die von Noble und Abel, sowie von Sarrau und Vieille mit diesem Apparat erhaltenen Druckgrößen stimmen mit den durch Rechnung gefundenen recht gut überein.

Die bequemste Methode, um vergleichsweise die Kraftäußerung von

Sprengstoffen zu ermitteln, ist die Trauzl'sche Bleiblockprobe. Nach diesem, dem täglichen Gebrauch dienenden Verfahren wird die Explosion des Sprengstoffs in einem Bleizylinder von bestimmten Abmessungen vorgenommen, der eine zentrale Bohrung von ebenfalls bekannten Dimensionen hat. In diese bringt man die abgewogene Menge Sprengstoff, mit Sprengkapsel und Zündschnur versehen, füllt den übrig gebliebenen Hohlraum mit trockenem Sand, spannt zweckmäßig das Ganze zwischen eisernen Platten ein und bewirkt elektrisch die Zündung. Es entsteht ein flaschenförmiger Hohlraum, welcher durch Eingießen von Wasser aus einem graduierten Gefäß gemessen wird.

Für die Ausführung sind auf dem V. Internationalen Kongreß für angewandte Chemie (1903) einheitliche Bestimmungen beschlossen worden. In einer gußeisernen Gießform wird ein Bleizylinder von 200 mm Höhe und 200 mm Durchmesser gegossen. In der Achse dieses Zylinders befindet sich eine 125 mm tiefe und 25 mm weite Ausbohrung, welche zur Aufnahme des Sprengstoffs bestimmt ist. Das Blei soll reines Weichblei sein, und die für eine Versuchsreihe bestimmten Zylinder sollen ein und derselben Schmelze entstammen. Zur Erwärmung des Gießstutzens wird um diesen ein glühend heißer Ring gelegt. Die Bleizylinder müssen nach dem Gusse eine gleichmäßige Temperatur von 15 bis 20° angenommen haben.

Eine Menge von 10 g des zu prüfenden Explosivstoffs wird abgewogen und in Zinnfolie von 80 bis 100 g pro qm nach nebenstehenden Abmessungen zu einer Patrone von 25 mm Durchmesser geformt (Fig. 3).

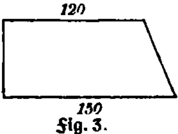


Fig. 3.

Als Initialzündung wird in die Mitte des Sprengstoffs eine Sprengkapsel mit 2 g Ladung mit ausschließlich elektrischer Zündung eingesetzt. Die Patrone wird in das Bohrloch mit Hilfe eines Holzstäbchens bis auf den Grund des Bohrlochs hinuntergeführt und sanft angedrückt, während die Zünddrähte in der Mitte des Bohrlochs gehalten werden. Zum Besatz dient trockner Quarzsand, welcher durch ein Sieb von 0,35 mm Drahtstärke und 144 Maschen pro Quadratzentimeter durchläuft. Diesen Sand läßt man gleichmäßig einlaufen, bis der Hohlraum vollständig gefüllt ist, und streicht den etwaigen Sandüberschuß von der Oberfläche ab. Der so fertig vorbereitete Schuß wird elektrisch abgetan. Nach dem Abfeuern des Schusses wird der Bleiblock umgestülpt, und mit einer Bürste werden etwaige Rückstände entfernt. Die danach bis zur vollkommenen Füllung

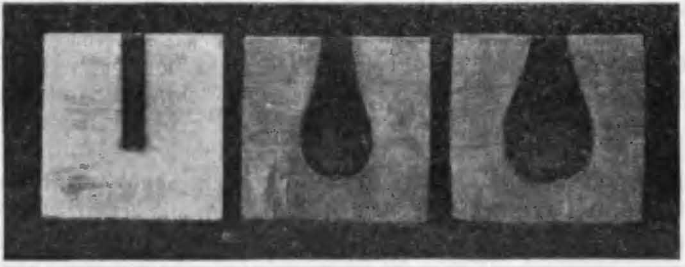


Fig. 4.

von dem entstandenen ausgebauchten Hohlraum aufgenommene Anzahl Kubikzentimeter Wasser nach Abzug der Ausbohrung des Zylinders ergibt das Maß für die Wirkung des Sprengstoffs. Die Lichtbilder (Fig. 4) zeigen durchschnittene Bleizylinder, von welchen zwei zu dieser Probe gedient haben.

Die Ergebnisse sind um so zuverlässiger, je größer die Brisanz der Sprengstoffe ist, je weniger Zeit den Explosionsgasen zu unbeabsichtigten Nebenwirkungen, wie Erwärmung oder Schmelzung der Bleimasse, Entweichen durch den Besatzkanal u. dgl. bleibt. Sprengstoffe mit langsamer Detonation, wie Schwarzpulver, bringen nur eine unbedeutende Wirkung hervor, da die langsam entwickelten Gase aus dem Bohrloche entweichen können.

10. Ladedichte.

Der Gasdruck der Explosionsgase hängt nicht allein von dem Gasvolumen und der Temperatur ab, sondern auch von dem Verhältnis des Gewichts des Sprengstoffs zu dem Raum, in welchem die Explosion erfolgt.

Man versteht unter Ladedichte (Δ) das Verhältnis des in Gramm ausgedrückten Gewichtes des Sprengstoffs (w) zu dem in Kubikzentimeter ausgedrückten Raum (V), in welchem die Explosion erfolgt; also $\Delta = \frac{w}{V}$. Wenn die Explosionsprodukte bei der Explosionstemperatur gasförmig sind, so würde der entwickelte Druck proportional der Ladedichte sein.

Dies trifft zu für sehr schwache Ladedichten, etwa bis 0,1, für welche Größe die Gasgesetze anwendbar sind. Die Beziehung ist nicht mehr genau für größere Dichten (0,1 bis 0,2), da ja die Gasgesetze für

größere Drucke ungenau sind. Bei noch stärkeren Dichten hat indessen das Verhältnis eigentümlicherweise wieder seine Geltung, was vielleicht darin seinen Grund hat, daß die spezifischen Wärmen mit dem Druck und der Temperatur zunehmen. Es ist dies von Berthelot, Sarrau und Vieille und andern für eine Anzahl von Sprengstoffen nachgewiesen.

Oben (S. 42) wurde entwickelt, daß der Druck der von der Gewichtseinheit des Sprengstoffs gelieferten Gase bei der Explosionstemperatur t durch die Formel ausgedrückt wird

$$f = \frac{1{,}033 \cdot V_0 \, (273 + t)}{273}.$$

Die Größe f ist für jeden Sprengstoff eine Konstante, sie wird als spezifischer Druck bezeichnet. Wenn nun w Gewichtseinheiten im Explosionsraume V explodieren, so ist der Druck

$$P = \frac{f \cdot w}{V} = f \cdot \Delta.$$

Wenn z. B. 20 kg Nitroglyzerin in einem Raum von 2 cbm (= 2000 l) explodieren, so ist $f = 9281$ und $\Delta = \frac{20}{2000} = 0{,}01$; also $P = 92{,}81$ kg auf 1 qcm.

Das Maximum der Druckwirkung wird erzeugt, wenn der Explosivstoff den ihm zugewiesenen Raum vollständig ausfüllt, wenn dieser also gleich dem eigenen Volumen des Sprengstoffes ist. Dies Maximum entspricht nur dann dem spezifischen Druck, wenn die Dichte des Sprengstoffs gleich der Einheit ist. Der Druck ist geringer bei Körpern, deren Dichtigkeit kleiner als 1 ist, also bei explosiven Gasen und Gasgemischen und gewissen Flüssigkeiten; er ist dagegen größer bei den bis jetzt bekannten festen Sprengstoffen.

Man erhält den Druck der Gase des „im eigenen Volumen" detonierenden Sprengstoffs durch Multiplikation des spezifischen Druckes mit dem spezifischen Gewicht der reinen Substanz. Dies ist z. B. für Knallquecksilber 4,42. Dieser Körper würde demnach, da der spezifische Druck f etwa 6000 kg beträgt, bei der Detonation im eigenen Volumen einen Druck von 26 500 kg auf 1 qcm hervorbringen.

Es hat sich gezeigt, daß das Volumen der Gase bei konstanter Temperatur nicht unbegrenzt entsprechend der Druckzunahme abnimmt. Schließlich lassen die Gase sich nicht weiter zusammenpressen. Man hat diesen nicht mehr zu verkleinernden Raum das Kovolumen (α) genannt. Den Explosionsgasen steht also nicht der ganze Raum V, in dem die Explosion vor sich geht, offen, sondern dieser Raum abzüg-

lich des Kovolumens, $V - \alpha$. Durch diese Raumverminderung muß der Gasdruck erhöht werden. Man nimmt als Kovolumen aller Gase $^1/_{1000}$ desjenigen Volumens (V_0) an, welches von der Gasmenge bei 0^0 und 760 mm Druck eingenommen wird. Ebenso muß die Raumgröße vermindert werden, wenn bei der Explosion des Sprengstoffs nicht allein gasförmige Produkte entstehen, sondern auch feste Rückstände bleiben, wie es z. B. beim Dynamit, einem Gemisch von Nitroglyzerin und Kieselsäure, der Fall ist.

Aus der Zersetzungsgleichung für den Sprengstoff läßt sich das Gewicht des festen Rückstandes ableiten und daraus durch Division mit dem spezifischen Gewicht das Volumen derselben. Unter Berücksichtigung des Kovolumens (α) und des festen Rückstandes (u) wird dann die Formel $P = f \cdot \Delta$ zu

$$P = \frac{\dfrac{1{,}033 \cdot V_0 \, (273 + t) \cdot w}{273}}{V - (\alpha + u)\, w} = \frac{f\,w}{V - (\alpha + u)\, w} = \frac{f \cdot \Delta}{1 - (\alpha + u)\, \Delta}$$

Die nach dieser Formel ausgeführten Berechnungen stimmen mit den experimentellen Ergebnissen ziemlich gut überein. In der folgenden Tabelle[1]) sind für einige Sprengstoffe die Werte von P in Kilogramm auf 1 qcm für verschiedene Ladedichten Δ angegeben. Der Einfluß des Kovolumens und des festen Rückstandes erweist sich als sehr erheblich.

Δ	Schwarzpulver	Nitroglyzerin	Schießbaumwolle	Ammonsalpeter	Knallquecksilber
0,1	336	1098	1061	542	468
0,2	708	2351	2343	1217	966
0,3	1123	3847	3921	2077	1501
0,4	1587	5640	5921	3211	2072
0,5	2112	7829	8502	4779	2686
0,6	2708	10560	12000	7082	3347
0,7	3393	14060	17020	10800	4062
0,8	4201	21520	24810	17870	4952
0,9	5125	25270	38500	36250	5683
1,0	6236	35010	—	—	6607
1,2	9255	—	—	—	8726
1,4	14130	—	—	—	11320
1,6	29340	—	—	—	14560
1,8	—	—	—	—	18790
2,0	—	—	—	—	24350
2,4	—	—	—	—	43970

1) Nach Heise, a. a. O. S. 27, aus „Le Spectateur militaire", Paris 1901.

Zur Berechnung des Druckes der Gase bei der Explosion des Sprengstoffes im eigenen Volumen, also bei der größten Ladedichte, setzt man in obiger Formel $\Delta = L$, wo L das Ladegewicht bedeutet, d. h. das Gewicht des Sprengstoffs bezogen auf die Raumeinheit. L = 0,83 bedeutet, daß 0,83 kg Sprengstoff in 1000 cbcm Raum oder 83 g in einem Bohrloch von 100 cbcm Inhalt unterzubringen sind. Bei flüssigen Sprengstoffen, die das Bohrloch ganz ausfüllen, ist L gleich dem spezifischen Gewicht, bei plastischen, die in das Bohrloch gedrückt werden, kommt L dem spezifischen Gewicht nahe. Bei körnigen ist es geringer. So ist die Ladedichte für Schwarzpulver 0,83 bis 0,94, je nach der Korngröße, während die absolute Dichte, d. h. das spezifische Gewicht, 2,50 beträgt.

Die vorstehenden Betrachtungen lehren, daß aus der Zersetzungsgleichung und ihrer thermochemischen Bedeutung mehrere für die Sprengstoffbeurteilung wichtige Faktoren abzuleiten sind. In der Folge werden diese Größen unter den gewählten Bezeichnungen Erwähnung finden. Zusammenfassend sei hier ihre Bedeutung wiederholt:

V_0 = Volumen der von 1 kg Sprengstoff entwickelten Explosionsschwaden bei 0° und 760 mm Druck, ausgedrückt in Litern;

t = Explosionstemperatur;

Q = die von 1 kg Sprengstoff bei der Explosion im eigenen Volumen entwickelte Anzahl Kalorien;

A = 427 · Q = Arbeitsfähigkeit in Meterkilogramm;

f = Gasdruck, erzeugt durch Explosion von 1 kg Sprengstoff, wenn die Gase bei der Explosionstemperatur t° in 1 l zusammengedrückt sind, ausgedrückt in Kilogramm auf 1 cm^2;

α = Kovolumen der von 1 kg gelieferten Gase;

L = Ladegewicht, das in der Raumeinheit untergebrachte Gewicht des Sprengstoffs.

Drittes Kapitel.

Technologie der einzelnen Sprengstoffe.

1. Schwarzpulver und seine Bestandteile.

Das Schwarzpulver, der älteste eigentliche Schieß- und Sprengstoff (s. S. 7), ist ein Gemenge von Holzkohle, Schwefel und Kalisalpeter. Letzteres Salz liefert den die Verbrennung bewirkenden Sauerstoff, Kohle ist der verbrennende Körper, ebenso Schwefel, welcher außerdem die Wirkung hat, die Zündung zu erleichtern. Auch die Geschwindigkeit und die Gleichmäßigkeit der Verbrennung wird von ihm wesentlich beeinflußt. Die Mischungsmaterialien müssen im Zustande möglichster Reinheit verwendet werden.

Der Kalisalpeter kam früher hauptsächlich als indischer Salpeter in den Handel. Auch jetzt noch ist die Salpeterausfuhr aus Ostindien nicht ohne Bedeutung. Besonders in der Gangesebene wittern, wenn auf die Regenzeit die Periode der Trockenheit folgt, aus dem humusreichen Erdboden salpetersaure Salze aus, die von den sog. Sorahvallahs gesammelt werden. Durch einfache Auslauge-, Umsetzungs- und Kristallisationsverfahren wird daraus das Kaliumnitrat gewonnen.

Auch in unserem Klima findet diese Salpeterbildung aus stickstoffhaltigen Abfallstoffen statt und bildet den sog. Mauerfraß. Bisweilen wird der Vorgang künstlich herbeigeführt und aus dem Erzeugnis durch ähnliche Reinigungsverfahren der sog. „Plantagensalpeter" gewonnen.

Das wichtigste in der Natur vorkommende Nitrat ist der Chilesalpeter. Von diesem Natriumnitrat wurden im Jahre 1910 1680000 t nach Europa (in 1913 nach Deutschland 770288 t im Werte von 171 Millionen Mark) gebracht. Von der angegebenen Menge verbrauchte die Landwirtschaft etwa drei Viertel zur Stickstoffdüngung, ein Viertel wurde von der chemischen Industrie beansprucht, in erster Linie zur Herstellung von Explosivstoffen. Das Nitrat wird meistens so verarbeitet, daß, unter Beseitigung von Nebenstoffen, Jodaten und Perchloraten, das hygroskopische Natriumsalz mit Staßfurter Chlorkalium in Kaliumnitrat, sog. Konversionssalpeter, umgewandelt wird.

Infolge des ungeheuren Weltbedarfs an Salpeter und Salpetersäure nähern sich die chilenischen Salpetervorkommen der Erschöp-

fung. Man hat berechnet, daß die vorhandenen Mengen bei bisherigem Verbrauch noch für 30 bis 40 Jahre ausreichen werden. Die Einfuhr von Salpeter kann für ein Land, wie es zurzeit für Deutschland der Fall ist, völlig unterbunden sein. Es ist daher eine Sache von allergrößter Bedeutung, daß in den letzten Jahren neue Wege zur Darstellung von Salpetersäure und Salpeter erschlossen worden sind. Es ist gelungen, die unerschöpfliche Menge an Stickstoff, die in der atmosphärischen Luft vorhanden ist, für diese Zwecke nutzbar zu machen.

Zur Darstellung von „Luftsalpeter" hat man zwei Gruppen von Verfahren. Die eine benutzt die Tatsache, daß in hoher Temperatur Stickstoff und Sauerstoff der Luft sich zu Stickoxyd NO vereinigen, welches mit weiterem Sauerstoff in braunrotes Stickstoffdioxydgas NO^2 übergeht. Letzteres setzt sich mit Wasser um in Salpetersäure und Stickoxyd: $3NO^2 + H^2O = 2HNO^3 + NO$. Das eine Drittel des N, welches in NO übergeht, wird natürlich wieder oxydiert. Die Reaktion zwischen N und O ist eine umkehrbare; für jede Temperatur besteht ein Gleichgewicht $N + O \rightleftarrows NO$. Je höher die Temperatur, desto größer ist die Ausbeute an NO (bei 3200° etwa 4,39 Volumprozent), welches aber bei sinkender Temperatur sofort wieder zum Teil zerfällt in N und O. Um dies möglichst zu vermeiden, ist ein plötzliches Abschrecken des Gases auf eine Temperatur (etwa mindestens 1300°) erforderlich, unterhalb welcher das NO beständig bleibt.

Die erforderliche hohe Temperatur wird am besten durch Verwendung elektrischer Lichtbogen von möglichst großer Oberfläche erzeugt, die rasche Abkühlung der Gase durch deren bedeutende Geschwindigkeit und ihre Strömungsrichtung und durch überschüssige Luft.

Die großen Mengen elektrischer Energie, welche das Verfahren verlangt, werden von großen Wasserkräften der Berggegenden geliefert. So entstand die erste Fabrik von Luftsalpeter in Norwegen (Notodden). Hier wurde nach Birkeland und Eyde der Wechselstrom-Lichtbogen, den die Gase zu durchstreichen hatten, innerhalb eines magnetischen Feldes zu einer Flammenscheibe auseinander gezogen. Nach dem Verfahren der Badischen Anilin- und Sodafabrik wird der Lichtbogen im Innern eines langen Rohres von geringem Durchmesser entwickelt, durch welches in wirbelndem Strome die Luft geführt wird. Hierdurch sowie durch Außenkühlung des Rohres wird der die Rückzersetzung des NO verhindernde plötzliche Temperaturabfall erzeugt.

Die weitere Verarbeitung der Ofengase erfolgt in bekannter Weise. Man kann dabei direkt wässerige Salpetersäure bilden und diese bis auf den zum Nitrieren geeigneten Grad konzentrieren. Gewöhnlich wird die Säure aber an Kalk gebunden, und dies Nitrat als „Norgesalpeter“ in den Handel gebracht.

Eine andere Methode beruht auf der Oxydation von Ammoniak durch beigemischte Luft zu salpetriger und Salpetersäure. Das Gasgemisch wird bei ungefähr 300° über Kontaktsubstanzen, wie fein verteiltes Platin, Nickel usw., auch Metalloxyde, wie Eisenoxyd, Bleisuperoxyd u. dgl., geleitet. Bei geeigneter Geschwindigkeit des Gasstromes wird, wenn man Rückzersetzungen vermeiden will, nur etwa die Hälfte des Ammoniaks oxydiert, welche dann mit der anderen Hälfte zu Ammonnitrat vereinigt wird. Dieser Ammoniaksalpeter dient nicht nur der Landwirtschaft, sondern in sehr erheblichen Mengen auch der Herstellung mannigfacher Explosivstoffe. Auch hier ist meistens der Luftstickstoff der Urquell für die Salpetersäure und ihre Salze. Ein feuchtes Gemisch von Luftstickstoff und Wasserstoff oder diesen enthaltenden Gasen, wie besonders das sog. Wassergas, liefert, wenn es unter einem Druck von 150 bis 250 Atm. über geeignete Kontaktsubstanzen geführt oder dunkeln elektrischen Entladungen ausgesetzt wird, Ammoniak, etwa 8 Volumprozente (Haber und Le Rossignol).

Erfolgreich sind ferner Verfahren, den Luftstickstoff zunächst in eine feste Verbindung überzuführen, aus welcher mit Wasser Ammoniak frei wird. Dies geschieht mit Hilfe des Kalkstickstoffs, des Calciumcyanamids CaN^2C, welches durch Überleiten von Stickstoff über elektrisch erhitztes Calciumcarbid gewonnen wird. $CaN^2C + 3H^2O = CaCO^3 + 2NH^3$ (Verfahren von A. Frank und Caro). Nach einem anderen Verfahren wird durch Glühen eines Gemisches von Titanoxyd und Kohle im Stickstoffstrom Cyanstickstofftitan $Ti^{10}C^2N^8$ erzeugt, dessen Stickstoff durch Einwirkung von Wasserdampf oder durch andere Mittel als Ammoniak erhalten werden kann.

Die hier nur kurz angegebenen Verfahren werden jetzt in allergrößtem Maßstabe ausgeführt. Besonders die Oxydation des synthetischen Ammoniaks zu Salpetersäure ist, vornehmlich durch die Badische Anilin- und Sodafabrik, zu einer Industrie ersten Ranges gestaltet worden, die imstande ist, Deutschland völlig unabhängig von dem Chilesalpeter zu machen. —

Der für die Schwarzpulverfabrikation gebrauchte Salpeter muß möglichst rein sein. Man prüft auf die Gegenwart von Chlornatrium. Ist diese am häufigsten vorkommende Verunreinigung nicht vorhanden, so nimmt man an, daß auch andere Salze fehlen. Die durch Silbernitrat in einer chlornatriumhaltigen Lösung hervorgebrachte Fällung ist eine äußerst empfindliche Reaktion auf Chloride. Der in der preußischen Pulverfabrik in Spandau verarbeitete Salpeter muß so rein sein, daß in einer wässerigen Lösung von 15 g desselben durch Silbernitrat höchstens eine schwache Trübung hervorgebracht wird. Die englische Pulverfabrik in Waltham Abbey verwendet Salpeter, der überhaupt keine Chlorreaktion zeigen darf.

Der Konversionssalpeter ist oft durch geringe Mengen (bis zu 0,5 Prozent) von Kaliumperchlorat $KClO^4$ verunreinigt, welche durch Silbernitrat nicht nachweisbar und nicht leicht zu entfernen sind. Man hat in diesem Gehalt an überchlorsaurem Kalium die Ursache von nach längerem Lagern des Pulvers freiwillig eingetretenen Explosionen gesehen. Dupré einerseits, Lenze und Bergmann andererseits[1]) haben indessen den Nachweis geliefert, daß perchlorathaltiges Pulver auch gegen starke Einwirkungen nicht gefährlicher ist als solches, das frei von diesem Körper ist. Dies ist auch wahrscheinlich, da die Zersetzung des Kaliumperchlorats Wärme verbraucht, nicht entwickelt: $KClO^4 = KCl + O^4 - 7{,}9$ Kal.

Der zweite Rohstoff für die Schwarzpulverfabrikation, der Schwefel, findet sich in gediegenem Zustande besonders in Sizilien und in Louisiana. Gegenüber diesen ausgedehnten Lagern stehen andere Fundstätten an Bedeutung weit nach. Da die Ausfuhr aus diesen Ländern nach den Verbrauchsorten durch kriegerische Verhältnisse beschränkt oder ganz verhindert werden kann, wie es zurzeit für Deutschland zutrifft, hat man mit Erfolg andere Schwefelquellen erschlossen. Solche sind die Schwefelgewinnung aus Pyrit (FeS^2) und andern Schwefelerzen, aus Gasreinigungsmasse, aus Rückständen der Sodafabrikation nach dem Verfahren von Chance und Claus. Nach letzterem wird aus den Rückständen, die wesentlich aus Schwefelcalcium bestehen, durch Einwirkung von Kohlensäure Schwefelwasserstoff erzeugt, der dann in besonderen Öfen unter Mitwirkung von Kontaktsubstanzen so verbrannt wird, daß möglichst nur die Reaktion

---

1) Journ. Soc. Chem. Ind. 1902, 825. — V. Internat. Kongreß f. angew. Chem. 1903.

$H^2S + O = H^2O + S$ stattfindet. Auch die Umsetzung zwischen Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure $2 H^2S + SO^2 = 2 H^2O + 3 S$ unter möglichster Vermeidung der Bildung von Nebenprodukten wird mit Erfolg ausgeübt. Da Sulfate wie Gips ($Ca SO^4$) in größter Menge zur Verfügung stehen und diese sich leicht reduzieren lassen (zu $Ca S$), so sind diese Verfahren von großer technischer Bedeutung.

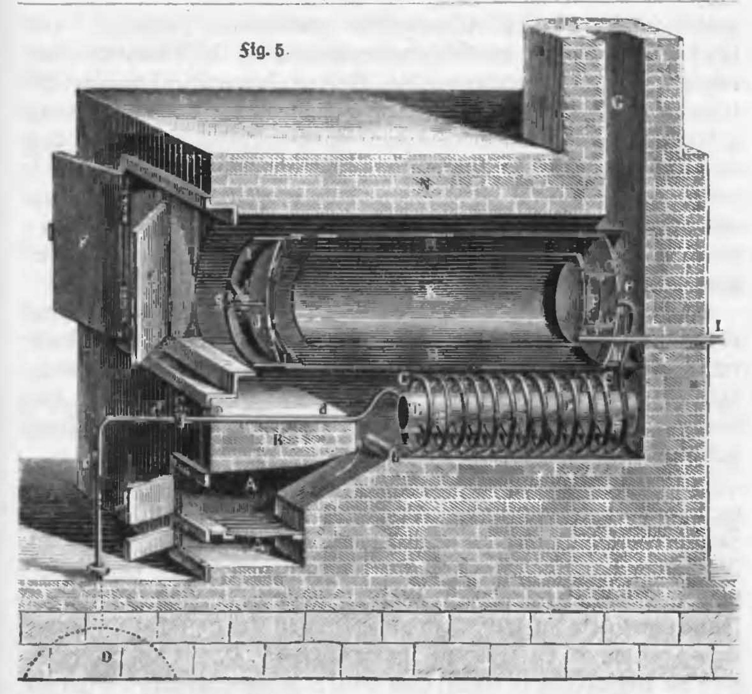
Der natürliche Rohschwefel wird durch Destillation (Siedepunkt 448°) von begleitender Gangart, Gips und Kalkstein getrennt. Werden die Schwefeldämpfe rasch und plötzlich abgekühlt, so bilden sie erstarrt ein feines Pulver, die sog. Schwefelblumen. Erfolgt die Abkühlung langsam und bei höherer Temperatur, so erhält man zunächst flüssigen Schwefel (Schmelzp. 112°), der in hölzerne, etwas konische Formen gefüllt wird, in welchen er zu sog. Stangenschwefel erstarrt. Man benutzt zur Pulverfabrikation nur den letzteren und nicht, was anscheinend vorteilhafter sein würde, die feinpulverigen Schwefelblumen, da diese infolge ihres feinzerteilten Zustandes eine geringe Oxydation erleiden und deshalb schweflige Säure und Schwefelsäure enthalten. Um den Stangenschwefel ohne Entzündungsgefahr fein pulverisieren zu können, leitet man zweckmäßig während des Mahlens Kohlensäure oder ein anderes inertes Gas durch den Arbeitsraum. (D. P. 136547 von Walter.)

Der dritte Bestandteil, die Holzkohle, soll porös, gut zerreiblich, leicht entzündbar, nicht hygroskopisch und von geringem Aschengehalt sein. Meistens benutzt man zur Verkohlung das Faulbaumholz, Rhamnus frangula, besonders für Schießpulver. Daneben auch, für billigeres Sprengpulver, das Holz der Weide und Erle, ferner der Pappel, Linde, Haselnußstaude, in Italien und Spanien auch Hanf.

Wesentlich ist die Temperatur und Dauer der Verkohlung. Für gewöhnliches Schwarzpulver verkohlt man bei 300° bis 400° und gewinnt dann eine tiefschwarze Kohle, die sich leicht zerkleinern läßt. Man verkohlt aber auch schon bei 270° bis 300° und erhält dann die braunrote sog. Rotkohle, welche von niedrigerem spezifischen Gewicht und leicht entzündlich ist, deshalb besonders zur Herstellung von Jagdpulver benutzt wird. Zu dem braunen prismatischen Pulver verwendet man Rotkohle, welche häufig aus Stroh hergestellt wird.

Aus den angegebenen Temperaturen ergibt sich schon, daß die Kohle niemals reiner Kohlenstoff ist. Nach Violette zeigt eine sehr schwarze Kohle, die bei 350° gewonnen wird, ein spezifisches Gewicht von 1,50,

Fig. 5.



Entzündungstemperatur von 370°, beſteht aus 76,6 Proz. Kohlenſtoff, 4,1 Waſſerſtoff, 18,4 Sauerſtoff (Stickſtoff und Verluſt), 0,6 Aſchenbeſtandteilen; die Ausbeute aus bei 150° getrocknetem Holz beträgt 29,66 Proz. Man ſpricht von 25=, 30=, 70prozentiger Kohle, je nachdem aus 100 Teilen Holz 25, 30, 70 Proz. Kohle gewonnen werden.

Die Verkohlung erfolgt in eiſernen Zylindern, feſtſtehenden oder rotierenden, entweder durch direkte Feuerung oder durch überhitzten Waſſerdampf. Für das letztere Verfahren hat V i o l e t t e eine Vorrichtung (Fig. 5) angegeben, die im weſentlichen aus zwei in einem Ofen angeordneten, konzentriſchen Eiſenblechzylindern H und K beſteht. Der innere Zylinder nimmt das in einem ſiebförmig durchlöcherten Zylinder befindliche Holz auf. Unter den Zylindern liegt das ſpiralig gewundene Überhitzungsrohr C, welches mit einem Dampfkeſſel in Ver=

bindung steht. Durch Einfügung eines geschlossenen Zylinders E zwischen die Windungen des Schlangenrohres in die Achse desselben werden die Feuergase gezwungen, die Rohrwindungen zu bespülen. Sie treten dann in die Esse G. Der im Schlangenrohr überhitzte Dampf gelangt hinten in den Zwischenraum zwischen beiden Zylindern, zieht nach dem vorderen, der Ofentür zugewandten Ende und tritt hier in den innern, etwa 30 kg Faulbaumholz enthaltenen Zylinder, und wird von hier, mit den Destillationsprodukten des Holzes beladen, durch ein Rohr L, welches die Ofenwand durchbricht, in das Freie oder zu einer Kondensationsvorrichtung geleitet.

Wenn in diesem Apparate der Wasserdampf auf etwa 350° erhitzt wird, so erhält man Rotkohle mit 70 Proz. und etwas schwarze Kohle mit 85 Proz. Kohlenstoff. Wird auch die Retorte noch erhitzt, wobei die Temperatur von 450° nicht überschritten wird, so wird das Holz ebenso von flüchtigen Stoffen befreit, als wenn es in einem Tiegel auf 1200° erhitzt wird.

Für die Gewinnung von Schwarzkohle ist der Violettesche Ofen weniger geeignet als für die von Rotkohle, verglichen mit der älteren Zylinderverkohlung. Sein Wärmeverbrauch ist sehr erheblich. Die Abkühlung der Kohle erfolgt nur langsam von außen nach innen, wobei die Kohle begierig Luft ansaugt und festhält. Beim Vermahlen können dann die inneren, noch ungesättigten Teile zu Entzündungen Anlaß geben. H. Güttler in Reichenstein (D. P. 42470) führt deshalb die Verkohlung in einem dem Violetteschen ähnlichen Ofen mit heißer Kohlensäure (Verbrennungsgasen) aus und bewirkt die Abkühlung der Kohle durch Einleiten von kalter Kohlensäure in die Retorte. Die poröse Kohle hält die Kohlensäure sehr fest und wird dadurch bei der Zerkleinerung vor Selbstentzündung infolge Luftzutrittes geschützt.

Die drei Bestandteile des Schwarzpulvers, Salpeter, Schwefel und Kohle, werden nun innig miteinander gemischt, für Gewehr- und Geschützpulver häufig in dem Verhältnis 74 Teile Salpeter, 16 Teile Kohle (25prozentige), 10 Teile Schwefel. Nach Berthelot ist dasjenige Mischungsverhältnis, welches ein Maximum an Wärme und ein Minimum an gasförmigen Produkten ergeben würde: 84 Salpeter, 8 Schwefel, 8 Kohle. Es ist indessen zu berücksichtigen, daß die Kohle nicht reiner Kohlenstoff ist, und daß das Pulver ein mechanisches Gemenge ist, von dessen Zerkleinerungsgrad und inniger Mischung

die vollständige Verbrennung abhängig ist. Beispiele für die Zusammensetzung einiger Schwarzpulversorten sind:

Jagdpulver,	Deutschland . .	78,3 Salp.	10 Schwefel	11,5 Kohle
„	Frankreich . . .	78 „	12 „	10 „
„	England	79,7 „	7,8 „	12,5 „
Sprengpulver,	Deutschland .	66 „	12,5 „	21,5 „
„	Italien . . .	70 „	18 „	12 „
„	Frankreich . .	62 „	18 „	20 „

Ein Pulver von der Zusammensetzung 77,4 Salpeter + 10,75 Schwefel + 12,04 Kohle (10,1 C + 0,4 H + 1,45 O + 0,2 Asche) + 1 Wasser entspricht ungefähr der von Debus angenommenen Formel $16KNO^3 + 21C + 7S$ und gibt folgende Reaktion:

$$16KNO^3 + 21C + 7S = 13CO^2 + 3CO + 5K^2CO^3 + K^2SO^4 + 2K^2S^3 + 8N^2.$$

Jedoch ändern die Reaktionsprodukte sich mit der Größe des Drucks, unter welchem die Verbrennung stattfindet.

Ein Pulver aus 74,82 Teilen Salpeter, 11,8 Teilen Schwefel und 13,32 Teilen Kohle (reiner Kohlenstoff) würde dem einfachen stöchiometrischen Verhältnis $2KNO^3 + S + 3C$ entsprechen. Aus dieser Formel wäre die Zersetzungsgleichung abzuleiten:

$$2KNO^3 + S + 3C = K^2S + N^2 + 3CO^2.$$

Der praktische Versuch zeigt aber, daß die Explosion in anderem Sinne, unter Erzeugung anderer Produkte erfolgt.[1]) Nach Noble und Abel ist die Zersetzungsgleichung für das Pulver von genannter Zusammensetzung auszudrücken durch

$$20KNO^3 + 10S + 30C = 6K^2CO^3 + K^2SO^4 + 3K^2S^3 + 14CO^2 + 10CO + 10N^2.$$

Danach bestehen die Explosionsprodukte zu 56,4 Proz. aus festen Stoffen (Rückstand, Rauch), zu 43,6 Proz. aus Gasen.

Schwarzpulver mit 70 bis 65 Proz. Salpeter geben ein größeres Volumen Gase. Diese haben aber eine niedrigere Flammentemperatur, so daß der Gasdruck geringer ist als der mit Pulver von 75 Proz. Salpeter erreichbare. Ferner entsteht um so mehr Kohlenoxyd, je geringer die Salpetermenge ist. Pulver mit 65 Proz. Salpeter gibt neben Stickstoff fast nur noch Kohlenoxyd.

Wenn wir die obige Gleichung als richtig annehmen, so ergibt sich

1) Gody, Traité théorique et pratique des matières explosives. Namur, 1896, p. 155.

durch Umrechnung der Atomgewichte in Grammgewichte, daß das Pulver aus 2024 g Salpeter + 320 g Schwefel + 360 g Kohle besteht, also 2704 g dieses Pulvers 1528 g feste, 1176 g gasförmige Produkte liefern. Das in Gramm ausgedrückte Molekulargewicht irgendeines Gases nimmt bei 0^0 und 760 mm Quecksilberdruck einen Raum von 22,4 l ein. Für jeden Temperaturgrad dehnt sich das Gasvolumen um 0,003665 oder $\frac{1}{273}$ aus. Bei der mittleren Temperatur von 15^0 würde also der Raum von 22,4 l übergehen in $22{,}4\,(1 + \frac{1}{273} \cdot 15) = 23{,}63$ l. Da nun nach der obigen Zersetzungsgleichung 14 Moleküle Kohlensäure, 10 Moleküle Kohlenoxyd, 10 Moleküle Stickstoff entstehen, so hat man aus den 2704 g Schießpulver $14 \times 23{,}63 = 330{,}8$ l Kohlensäure, ferner 236,3 l Kohlenoxyd und 236,3 l Stickstoff erhalten. Oder 1000 g geben rund 122 l Kohlensäure, 87 l Kohlenoxyd, 87 l Stickstoff, insgesamt 296 l Gase oder 280,7 l bei 0^0 und 760 mm. Dieses Volumen ist bei der Explosionstemperatur natürlich bei weitem größer.

Aus der oben angegebenen Zersetzungsgleichung ergibt sich[1]):

$$V_0 = 281 \text{ l} \qquad A = 245225 \text{ mkg}$$
$$t = 2440^0 \qquad f = 2884 \text{ kg}$$
$$Q = 577 \text{ Kal.} \qquad \alpha = 0{,}281 \text{ l.}$$

Die Herstellung des Schwarzpulvers aus seinen drei Bestandteilen erfolgt durch folgende Operationen. Zunächst werden die Rohstoffe möglichst fein zerkleinert, Holzkohle und Schwefel zusammen oder einzeln in Kugelmühlen mit Bronzekugeln. Der Salpeter wird ebenfalls für sich oder mit Kohle fein zermahlen, und die „binären Sätze" werden nun zu dem „ternären Satz" von der gewünschten Zusammensetzung miteinander gemischt. Das Mischen geschieht in rotierenden Trommeln aus dickem Sohlleder, in welchen sich Kugeln aus Pockholz befinden. Die fertige Mischung muß gleichmäßig grau gefärbt und vollständig homogen sein.

In diesem feinpulverigen Zustande ist das Pulver zum Schießen und Sprengen nicht geeignet, weil es stäubt, sich entmischt und nur langsam abbrennt. Es wird als sog. Mehlpulver nur in der Feuerwerkerei und zum Füllen von Zündschnuren verwendet. Um als Schießpulver zu dienen, muß es noch gedichtet und gekörnt werden.

Zu diesem Zweck kommt der Pulversatz nach Überbrausen mit 8 bis

1) Heise, Sprengstoffe, S. 46.

10 Proz. Wasser auf den Kollergang, über dessen gußeiserner Bodenplatte sich zwei Hartgußwalzen, die Läufer, von mehreren Tausend Kilogramm Gewicht mit etwa 7 Umläufen pro Minute drehen. Da durch die anhaltende Reibung auf dem Schwefel des Satzes ein elektrischer Funke sich bilden kann, so werden zweckmäßig die Kollergänge mit einer Erdleitung versehen. Bei der Grusonschen Kollermühle sind die Läufer aufgehängt, so daß sie zwar mit vollem Gewicht auf dem Pulversatz liegen, den Bodenteller aber nicht berühren. Es wird dadurch vermieden, daß infolge des plötzlichen Herunterfallens der Läufer von einem größeren Stück Satz auf den Bodenteller eine Explosion eintreten kann.

Durch das Kollern ist eine Verdichtung des Satzes noch nicht eingetreten, sondern nur eine noch innigere Mischung erzielt worden. Die eigentliche Verdichtung erfolgt in hydraulischen Pressen. Der aus der Kollermühle kommende Pulverkuchen wird zunächst wieder zerkleinert, in Brechapparaten mittels hölzerner Hämmer „gequetscht". Man benutzt dazu auch mehrere Paar geriffelter Bronzewalzen. Damit ist ein Zylindersieb verbunden, welches die zerkleinerte Masse in gleichförmigem Zustand liefert. Das noch immer etwas feuchte Pulver wird nun 9 cm hoch auf Kupfer- oder Bronzeplatten ausgebreitet, die übereinander gestellt und einem hydraulischen Preßdruck von 100 bis 110 Atmosphären während 1 bis 1½ Stunden ausgesetzt werden. Das Pulver hat dann ein spezifisches Gewicht von 1,7 bis 1,8. Für Sprengpulver ist die Pressung geringer, so daß die Dichte etwa 1,5 beträgt.

Die Preßkuchen werden nun zerkleinert und durch Siebe gedrückt. Bei der Lefebureschen Körnmaschine bestehen die rotierenden Siebelemente aus drei übereinander befindlichen Sieben. Auf dem obersten, dem Schrotsiebe, liegt die hölzerne, mit Blei beschwerte Kornscheibe, die bei der Rotation die Pulverstücke zertrümmert. Das Schrotsieb hat außer den Sieblöchern zwei größere gegenüberliegende Öffnungen, von welchen aus je eine schräge, der Bewegungsrichtung entgegengerichtete Messingschaufel bis nahe zum Boden des zweiten Siebes reicht. Dieses, das Kornsieb, nimmt die hindurchgefallenen Pulverstücke auf und sondert sie, indem Pulverstaub und Körner von gewünschter Größe durch das Sieb hindurchfallen, die größeren Stücke dagegen durch die Zentrifugalkraft auf die Schaufeln geschleudert und durch diese wieder auf das Schrotsieb zurückgeführt werden. Die durch

das Kornsieb hindurchfallenden Teile gelangen auf das dritte oder Staubsieb, welches die Körner zurückhält und den Staub in einen Lederschlauch gelangen läßt.

Viel gebraucht ist die Walzenkörnmaschine des Obersten Congreve, welche im wesentlichen aus 3 oder 4 bronzenen Walzenpaaren besteht, von welchen die beiden untersten glatt, die oberen längs- und quergeriffelt sind. Unterhalb der Walzenpaare befinden sich Langsiebe, die in schüttelnde Bewegung versetzt werden. Die Maschine liefert staubfreie und gleichmäßige Produkte.

Das gekörnte Pulver wird auf Horden ausgebreitet, in Trockenhäusern durch Luftstrom so weit getrocknet, daß es noch 2 bis 3 Proz. Wasser enthält. Dies lufttrockene Pulver wird von Staub befreit und durch Siebsysteme (Plansichter) sortiert.

Sodann wird das Pulver in rotierenden Trommeln aus Eichenholz poliert. Die eiserne Achse ist nicht durch die Trommel gelegt, sondern endigt in vier starke, rechtwinklige Arme, welche an der hinteren Seitenwand der Trommel befestigt sind. Bei der Rotation werden die Körner etwas abgerundet, die Poren werden verstopft, und die Oberfläche wird dichter. Das polierte Pulver zieht weniger Feuchtigkeit an und setzt beim Transport weniger Staub ab. Diese Eigenschaft wird noch erhöht durch das von General Fadejeff eingeführte Graphitieren des Pulvers. Man bringt beim Polieren in die Trommel etwas äußerst fein verteilten (Brodieschen) Graphit. Jedes Pulverkorn wird dann mit einem glänzenden Hauch Graphit überzogen, der die Mehlstaubbildung erfolgreich verhindert. Allerdings wird die Entzündlichkeit und die Triebkraft des Pulvers etwas dadurch beeinträchtigt.

Schließlich wird das Pulver nahezu vollständig getrocknet, bis es nur noch 0,5 Proz. Feuchtigkeit enthält. Das Trocknen erfolgt in Trockenschränken, die durch Dampf oder heißes Wasser auf 40 bis 50° erwärmt werden, oder im erwärmten Luftstrom. Die Luft wird bisweilen mit Hilfe von Chlorcalcium von ihrer Feuchtigkeit befreit. Auch das Vakuum wird zum Trocknen benutzt.

Während des Trocknens hat sich wieder etwas Staub gebildet, zu dessen Beseitigung das Pulver in Säcken geschüttelt wird, worauf es nochmals sortiert wird.

Die Korngröße der verschiedenen Pulversorten beträgt 0,5 bis 10 mm Durchmesser und darüber.

Die verschiedenen Pulvergrößen werden häufig miteinander in be-

stimmten Verhältnissen vermengt, um ein Pulver von bestimmten Eigenschaften herzustellen. Denn die Wirkung des Schwarzpulvers hängt nicht allein von dessen Zusammensetzung ab, sondern auch von der Korngröße. Staubförmiges Pulver brennt langsamer ab als gekörntes und feinkörniges schneller als grobkörniges. Das fertige Pulver wird in Tonnen oder dichten kupfernen Kasten von 50 kg Inhalt verpackt.

Komprimiertes und prismatisches Pulver. Das aus der Kanone abgefeuerte Geschoß soll eine möglichst große Stoßkraft haben. Diese hängt außer von dem Gewichte des Geschosses ab von der Fluggeschwindigkeit. Letztere kann man nicht durch Vermehrung der Pulverladung ad libitum vergrößern, denn bei starker Ladung würde der Gasdruck bei der Explosion des Pulvers so groß werden, daß das Geschützrohr dadurch gesprengt werden würde. Man suchte nun ein Maximum an Fluggeschwindigkeit und Durchschlagskraft dadurch zu erreichen, daß man statt eines momentan abbrennenden, sog. offensiven Pulvers ein langsam verbrennendes anwendete.

Wenn das Pulver vollständig verbrennt, ehe das Geschoß seine Bewegung im Geschützrohre beginnt, so haben die Pulvergase zu früh ihre höchste Spannung. Diese nimmt ab im Maße, als das Geschoß sich zur Mündung fortbewegt, weil die Gase den sich beständig vergrößernden Raum im Rohre ausfüllen und dabei auch einen Teil ihrer lebendigen Kraft als Wärme an Geschütz und Geschoß abgeben. Dieser Verlust ist um so größer, je länger das Geschützrohr ist, und wenn das Geschoß aus der Mündung heraustritt, ist die Gasspannung erheblich geringer als zu Anfang, wenn die Gase das Geschoß in Bewegung setzen. Wenn aber das Pulver so langsam verbrennt, daß die Entwicklung der Explosionsgase erst dann vollständig ist, wenn das Geschoß die Mündung verläßt (progressives Pulver), so kann die Gasspannung vom Beginn der Entzündung bis zum Austritt des Geschosses im wesentlichen sich gleich bleiben oder sogar zunehmen. Demnach wird bei gleich hohem Gasdruck im Ladungsraume das Geschoß eine erheblich größere Geschwindigkeit annehmen, als wenn es durch plötzlich verbrennendes, offensives Pulver fortgeschleudert wird.

Auf Grund dieser Erwägungen, die durch experimentelle Messung des Gasdruckes in den Geschützrohren bestätigt werden, hat zuerst General Rodman in den Vereinigten Staaten während des Bürgerkrieges 1863 sehr grobkörniges Pulver, das sog. Mammutpulver, von über 20 mm Durchmesser der Körner für artilleristische Zwecke

eingeführt. Wegen der Ungleichheit der Korngröße wurde indessen die Treffsicherheit beeinträchtigt. Man ging dazu über, unmittelbar aus dem Pulversatze Patronen zu erzeugen. Allein solche Patronen brannten zu langsam ab. Schon früher, im Jahre 1852, hatte Paolo di S. Roberto empfohlen, gekörntes Pulver dadurch in größere Stücke zu bringen, daß es einer Temperatur von 100°, bei welcher der Schwefel weich wird und klebend wirkt, ausgesetzt und dann in zylindrische Formen gepreßt wird. Diese Art der Herstellung war zu umständlich, und die Verlangsamung der Verbrennung war zu sehr gesteigert. Auch die Verwendung von Bindemitteln, wie Gummi arabicum oder Kollodiumlösung, gab keine befriedigenden Resultate. Infolge der Beobachtungen einer russischen Militärkommission im amerikanischen Bürgerkriege zeigte dann General Doremus, daß man das Schwarzpulver, auch ohne den Schwefel bis zum Weichwerden zu erhitzen und ohne Anwendung von Bindemitteln, durch genügend starken Druck zu festen Stücken pressen könne. Dieses komprimierte oder prismatische Pulver wurde zuerst in Rußland eingeführt. Gekörntes Schwarzpulver wird in sechseckigen Formen durch hydraulische Pressen komprimiert. Die Formen sind so beschaffen, daß die Prismen sieben in der Länge durchgehende Kanäle erhalten. Diese Durchbohrungen ermöglichen die Verbrennung des Pulvers zugleich von innen und von außen, so daß die Verbrennungsgeschwindigkeit nicht allzu sehr herabgesetzt wird. Man kann sogar Patronen mit Schichten von verschiedener Dichte herstellen, indem die Pressung in mehrere Stufen von verschiedener Druckgröße zerlegt wird.

Großen Ruf erlangte das braune prismatische Pulver der Köln-Rottweiler Pulverfabriken. Es besteht aus 79 Proz. Salpeter, 3 Proz. Schwefel und 18 Proz. aus Holz hergestellter Kohle von schokoladebrauner Färbung. Es wird zu Prismen von 25 mm Höhe und einem Durchmesser (von Ecke zu Ecke) von 40 mm gepreßt. Die Prismen haben nur einen mittleren Kanal von 10 mm Weite, der zur Aufnahme der Zündschnur dienen kann. Sie haben ein Gewicht von 40 bis 45 g, und ihr spezifisches Gewicht beträgt 1,75 bis 1,88. Die Pulvergase enthalten erhebliche Mengen Wasserdampf, teils vom Wassergehalt des Pulvers herrührend, teils aus dem Wasserstoff des schwach verkohlten Holzes entstanden. Diesem Wasserdampfgehalt der Gase wird es zugeschrieben, daß der Rauch, von fein zerteilten Kalisalzen gebildet, rasch verschwindet.

Die neueren rauchlosen Pulver haben das Schwarzpulver als Geschoßtreibmittel mehr und mehr verdrängt. Dasselbe ist der Fall für die Verwendung des Schwarzpulvers als militärisches Sprengmittel, sowohl zur Füllung von Granaten u. dgl. als auch als Minensprengstoff.

Im Bergbau, bei Anlage von Straßen, Tunnels usw. verwendet man dagegen, je nach Beschaffenheit des abzusprengenden Gesteins entweder Sprengstoffe mit langsamer Gasentwicklung und demzufolge mehr drückender und schiebender Wirkung, oder brisante Sprengstoffe mit plötzlicher Gasentwicklung und zerschmetternder Wirkung. Der Hauptrepräsentant der ersteren Art ist noch immer das Schwarzpulver, brisant sind hauptsächlich die Nitroglyzerinsprengstoffe. Das viel gebrauchte englische Sprengpulver Bobbinit, welches Schlagwetter in Kohlengruben nicht zünden soll, besteht aus 65 Teilen Kalisalpeter, 20 Holzkohle, 2,5 Schwefel, 9 Stärkemehl, 3,5 Paraffin.

Sprengpulver wird entweder gekörnt oder als komprimiertes Pulver verwendet, in letzterem Falle in Form von Zylindern mit Längskanal in der Achse und einer Rinne an der Außenseite zum Einlegen der Zündschnur. Diese besteht aus einer Pulverseele mit Hanfumwicklung. Der von der Pulverladung nicht ausgefüllte Teil des Bohrloches wird mit Ton ausgefüllt, „besetzt", weil sonst die Explosionsgase großenteils aus dem Bohrloche entweichen würden, ohne auf das Gestein zu wirken.

Im Kohlenbergbau ist die Anwendung von Schwarzpulver mit Gefahr verbunden, da sowohl das Feuer der Zündung als auch die heißen Sprenggase Schlagwetter- oder Kohlenstaubexplosionen hervorrufen können. Man soll sich immer erst mit der Sicherheitslampe überzeugen, daß keine Schlagwetter vorhanden sind, und Kohlenstaub ist durch Wasserbesprühung unschädlich zu machen. Elektrische Zündung, bei der eine Flamme nicht auftritt, ist natürlich sicherer als Zündschnur. Am besten ist es, den Gebrauch von Schwarzpulver in Kohlengruben ganz zu vermeiden und nur die sog. Sicherheitssprengstoffe (s. später) zu verwenden. Zu berücksichtigen ist auch, daß die Pulvergase, besonders wegen ihres Gehaltes an Kohlenoxyd, in mehr oder weniger geschlossenen Räumen, wie Bergwerken, gesundheitschädlich wirken. Nach jeder Sprengung ist daher für gehörige Ventilation der Grube zu sorgen.

2. Schwarzpulverähnliche Explosivmischungen. Chloratsprengstoffe.

Man hat versucht, den Schwefelgehalt des Schwarzpulvers zu verringern oder ganz zu beseitigen. Je mehr Schwefel das Pulver enthält, um so dichter, zäher und dauernder ist der Pulverrauch. Die Wärmeentwicklung und damit die Arbeitsleistung ist größer, wenn kein Schwefel, sondern nur Kohle als brennbarer Stoff vorhanden ist, eine aus den thermochemischen Daten sich leicht ergebende Tatsache. Diesen Vorteilen steht aber der überwiegende Nachteil gegenüber, daß schwefelfreies Pulver zu schwer entzündlich und zu langsam verbrennend ist.

Es liegt ferner nahe, den Kalisalpeter durch andere Sauerstoffträger zu ersetzen. Der Natronsalpeter (Chilesalpeter) ist billiger als der Kalisalpeter und hat den Vorteil, daß er, da das Atomgewicht des Natriums (23) geringer als das des Kaliums (39) ist, in der gleichen Gewichtsmenge mehr Sauerstoff, also mehr Kraftmittel enthält als der Kalisalpeter. Allein Natronsalpeter ist sehr hygroskopisch, und die von ihm aus der Luft aufgenommene Feuchtigkeit bereitet der längeren Aufbewahrung die größten Schwierigkeiten. Unter Umständen ist indessen ein Natronsalpeter enthaltender Sprengstoff ganz brauchbar, z. B. als Sprengmittel in Steinsalzbergwerken, wo die Luft stets trocken ist. Auch hat man mit Erfolg versucht, durch ein geschmolzenes Bindemittel die Natronsalpeterteilchen von der Luft abzuschließen. Man kann ein solches Sprengpulver gefahrlos bis zum Schmelzen des Schwefels erhitzen und erhält dann durch Pressen ein Produkt, welches gegen Feuchtigkeit nur wenig empfindlich ist. Hierher gehört der für den Bergbau sehr wichtige „Sprengsalpeter", bestehend aus etwa 75 Teilen Natronsalpeter, 10 Schwefel, 15 Holzkohle.

Die Hygroskopizität ist auch das stärkste Hindernis für die Verwendung des Ammoniaksalpeters. Das Ammoniumnitrat ist von vornherein besonders geeignet als Sprengstoffbestandteil, da es bei seiner Zersetzung im Gegensatz zu Kali- und Natronsalpeter nur gasförmige Körper liefert. Es zerfällt beim Erhitzen hauptsächlich in Wasser und Stickstoffoxydul: $NH^4NO^3 = N^2O + 2H^2O$. Die Rauchentwicklung ist infolgedessen eine geringe. Man hat in neuerer Zeit mit Erfolg versucht, die schädliche Wasseranziehung des Ammonnitrats zu paralysieren. Man kann allerdings nicht ein Schwarzpulver mit Ammonsalpeter bis zum Schmelzpunkt des Schwefels erhitzen und pressen

und dadurch die wasseranziehenden Teile umhüllen, wie es beim Natronsalpeterpulver möglich ist, weil schon unterhalb dieser Temperatur explosive Zersetzung eintritt, aber andere niedriger als Schwefel schmelzende Bindemittel können den gewünschten Erfolg herbeiführen. Ammonsalpeterhaltige Sprengstoffe sind daher in neuerer Zeit von hervorragender Wichtigkeit geworden.

Nicht allein die Alkalinitrate, sondern auch die Alkalisalze anderer sauerstoffreicher Säuren sind, wie leicht einzusehen, als Sauerstoffträger für Explosivstoffe zu benutzen. Schon Graf Berthollet hat zu diesem Zweck das von ihm im Jahre 1786 entdeckte Kaliumchlorat empfohlen. Dieses Salz zersetzt sich bei 352° nach der Gleichung: $2KClO^3 = KClO^4 + KCl + O^2$. Bei stärkerem Erhitzen zerfällt dann auch das Kaliumperchlorat: $KClO^4 = KCl + 2\,O^2$. Bei raschem oder plötzlichem Erhitzen zerfällt das Chlorat wahrscheinlich direkt in Chlorid und Sauerstoff.

Ein Schießversuch, der mit Bertholletschem Kaliumchloratpulver angestellt wurde, fiel unglücklich aus, das Geschütz zersprang, und mehrere Personen kamen dabei ums Leben (1788). Die kaliumchlorathaltigen Sprengstoffe sind gegen Stoß und Schlag so empfindlich und zugleich so brisant, daß ihre Herstellung, Aufbewahrung und Verwendung mit Gefahren verknüpft ist. Erst in neuerer Zeit ist man auf die Verwendung des Kaliumchlorats wieder zurückgekommen, besonders seitdem dessen Herstellung durch die Elektrolyse der Chloralkalien, die jetzt ein chemisches Großgewerbe darstellt, sehr billig geworden ist. Es ist dabei notwendig, die große Empfindlichkeit der Chloratsprengstoffe herabzumindern. Dies ist durch Umhüllung des Chlorats mit Kohlenwasserstoffen, fetten Ölen, Fettsäuren u. dgl. so weit gelungen, daß sie im Bergbau gut verwendet werden können. Dabei ist zu bemerken, daß, während Schwarzpulver und Sprengsalpeter eine mehr schiebende Wirkung auf das Gestein ausüben, die Chloratsprengstoffe wegen ihrer stärkeren Brisanz mehr zertrümmernd wirken.

Im D. P. 95278 von A. v. Stubenrauch wird als geeignetes Mischungsverhältnis angegeben: 80 Proz. Kaliumchlorat, 5½ bis 7½ Proz. Teer, 12 bis 14 Proz. Kohle, ½ bis 1 Proz. Magnesium- oder Calciumkarbonat. Die Anwendung von Kohlenwasserstoffen und besonders auch von fetten Ölen, zur Umhüllung des Chlorats in Chloratsprengstoffen, die sich allerdings vom Typus des Schwarzpulvers weit entfernen, findet sich in vielen Patentschriften. Man hat einfach

das Chlorat mit einer brennbaren Flüssigkeit vermischt. Die Schwierigkeiten bei der Herstellung eines ganz gleichmäßigen Gemisches scheinen bei Herstellung des „Minelit“ (90 Proz. Chlorat + 10 Petroleum) überwunden zu sein.

Häufig wird Zucker, auch Mehl, als Kohlenstoffträger im Verein mit Chlorat verwendet. So stellt z. B. Dippel (Ver. St. P. 1054515) einen angeblich gegen Stoß sicheren, durch einfache Zündschnur detonierbaren Sprengstoff her, indem ein Gemisch von 2 Teilen Chlorat und 1 Teil Rohrzucker mit Alkohol, der Petrolbenzin gelöst enthält, überbraust und dann in Patronen geformt wird.

Die Empfindlichkeit der Chloratsprengstoffe soll in den „Chedditen“ (Ort Chedde, Haute Savoie) erheblich herabgemindert sein Für diese kommen aromatische Nitrokörper zur Anwendung. Der von Street zusammengesetzte Cheddit (Brit. P. 9970/1897) besteht aus 80 Teilen Kaliumchlorat, 13 Mononitronaphthalin, 2 Dinitrotoluol, 5 Rizinusöl.

Nach Streets D. P. 100522 wird Kaliumchlorat (80 Proz.) mit der Lösung eines Nitro- oder Azokörpers (z. B. 10 Proz. A·obenzol oder Nitronaphthalin) in einem fetten Öl (10 Proz.) oder Mineralöl mit oder ohne Zusatz von Kohle oder Kohlenhydraten zusammengeknetet. Nach D. P. 117051 wird der Lösung noch etwas Nitroglyzerin, Nitrozellulose oder Anilinpikrat hinzugefügt. Nach D. P. 118102 werden als Lösungsmittel für die Nitro- usw. Verbindungen Öle verwendet, welche vorher durch Erhitzen mit Schwefel auf 140 bis 180° geschwefelt worden sind.

Bonnet (D. P. 124237) benutzt statt des Öles freie Fettsäure. Ein solcher Sprengstoff besteht z. B. aus 80 Proz. Kaliumchlorat, 8 Proz. m-Dinitrobenzol, 12 Proz. Stearinsäure.

Turpins Pyrodialyt ist im wesentlichen ein Gemenge von 85 Proz. Kaliumchlorat und 15 Proz. Harz (auch Teer ist verwendbar). Zur Erzielung einer homogenen Mischung werden bei der Verarbeitung 2 Proz. Alkohol zugesetzt.

Nach einem Bericht der französischen Sprengstoffkommission ist die Sprengkraft dieser Mischungen im geschlossenen Raume, wenn die des Schwarzpulvers = 100 gesetzt wird, 174 für Pyrodialyt, 190 für die Streetschen Sprengstoffe.

Brauchbare Schießpulver sollen nach D. P. 53420 und 57732 von v. Brauk erhalten werden, indem man den Chloratkörnern eine Hülle von Karnaubawachs oder dgl. mit Zusatz von Tragantgummi gibt.

Das „Silesiapulver" (D. P. 186829) besteht aus Chlorat und reinem oder nitriertem Harz.

Statt Kalium- (oder Natrium-)chlorat hat man auch das noch sauerstoffreichere Ammoniumperchlorat $NH^4 \cdot ClO^4$, erhalten durch Umsetzung von Calcium- oder Natriumperchlorat mit Ammonsalzen, als Basis für Sprengstoffe empfohlen (Street, D. P. 94516, Miolati, D. P. 103993, 112682). Beispiel: 83 Ammonperchlorat + 13 Dinitrobenzol + 5 Rizinusöl.

Ein Schwarzpulver, bei welchem die Abänderung des Kohlenstoffträgers wesentlich ist, ist das Petroklastit der Westfälisch-Anhaltischen Sprengstoff-Gesellschaft. Statt der Kohle wird Steinkohlenpech benutzt. Auch Harze und Fette, deren Schmelzpunkt zwischen 30 und 200° liegt, sind geeignet, ferner (D. P. 97401) Lacke, Naphthalin u. dgl. Das Petroklastit besteht aus 69 Proz. Natronsalpeter, 5 Proz. Kalisalpeter, 10 Proz. Schwefel, 15 Proz. Steinkohlenpech, 1 Proz. Kaliumbichromat. Es entzündet sich erst bei 350° (Sprengpulver bei 240°) und wird durch eine Zündschnur zur Detonation gebracht, während andere (nitroglyzerinhaltige) Sprengstoffe von ähnlicher Brisanz einer Knallquecksilbersprengkapsel bedürfen.

Statt eines mechanischen Gemisches hat man auch chemische schwefelhaltige Kohlenstoffverbindungen zur Sprengstoffverwendung vorgeschlagen. Ein solcher Körper ist das xanthogensaure Kalium, $CS{<}^{OC^2H^5}_{SK}$, welches aber an sich nach seiner Zusammensetzung keinen Ersatz für Schwarzpulver bildet. Das Xanthatpulver von Schwarz besteht aus 68,49 Proz. Kaliumnitrat, 27,4 Proz. xanthogensaurem Kalium und 4,11 Proz. Kohle.

Je inniger die sauerstoffliefernden und die verbrennbaren Bestandteile miteinander vermischt sind, um so vollständiger vollzieht sich die explosive Reaktion, um so größer ist die Sprengkraft. Eine solche Mischung läßt sich mit den Schwarzpulverkomponenten mechanisch nur annähernd erreichen. Verbindungen, die sauerstoffabgebende und -aufnehmende Atomgruppen in demselben Molekül vereinigen, wie Schießbaumwolle, sind deshalb viel wirksamer. Man wird eine innige, molekulare Mischung beider Stoffgruppen auch erzielen, wenn diese in einem gemeinschaftlichen Lösungsmittel (Wasser) gelöst und daraus zusammen in festem Zustand erhalten werden können. Bleibt man beim Salpeter als Sauerstoffträger, so muß der verbrennbare

Körper wasserlöslich sein und, wenigstens annähernd, denselben Löslichkeitsgrad besitzen wie Salpeter. Körper, die beide Bedingungen erfüllen, sind nicht leicht zu finden. Ein Versuch von Seidler, einen Sprengstoff durch Eindampfen einer Lösung von Salpeter und naphthalinsulfosauren Salzen zu gewinnen (D. P. 78679), hat keinen Erfolg gehabt, da die Löslichkeitsunterschiede zu groß sind. Eine praktischere Gestaltung hat Raschig[1]) dem Verfahren gegeben. Er benutzt ein Lösungsgemisch von kresolsulfosaurem Natrium (35 Proz.) und Natronsalpeter (65 Proz.) und läßt dieses in dünner Schicht auf eine rotierende, auf über 100° erhitzte Walze fließen. Der sofort sich ausscheidende Verdampfungsrückstand wird kontinuierlich durch Messer abgeschabt, so daß eine gefährliche Anhäufung des Salzgemisches vermieden werden kann.

Direkt detonierende kräftige Sprengstoffe sind nach D. P. 267542 der Köln-Rottweiler Fabrik Gemenge von Salzen nitrierter Naphthalinsulfosäuren mit Salpeter.

3. Sprengels Sprengstoffe.

An die Chloratsprengstoffe reiht sich eine Klasse der sog. Sprengelschen Sprengstoffe, die deshalb an dieser Stelle erwähnt sein mögen. H. Sprengel in London hat im Jahre 1873 eine große Anzahl von Sprengstoffen angegeben, die zum Teil ganz bedeutende Kraftwirkung zeigen, wenn sie mit Knallquecksilber gezündet werden. Die leitende Idee war, die Sprengstoffe erst am Gebrauchsorte herzustellen, so daß die an sich gefahrlosen Komponenten unbedenklich transportiert werden können. Es hat sich indessen gezeigt, daß die Handhabung sehr unsicher ist, und daß die kaum zu kontrollierende Mischung der Bestandteile durch Arbeiter in oder vor der Grube größere Gefahren in sich birgt, als man vermeiden wollte. Diese Sprengstoffe sind daher zurzeit kaum noch in Gebrauch.

Sprengel hat zwei Arten seiner Sprengstoffe angegeben: flüssige und feste. Bei den letzteren ist der Sauerstoffträger ein fester Körper, vornehmlich Kaliumchlorat. Dies wird, mit Wasser angefeuchtet, zu einem Kuchen gepreßt, der an Ort und Stelle mit einem flüssigen Kohlenwasserstoff oder Nitrokohlenwasserstoff getränkt oder übergossen wird. Benutzt wurden Petroleum, Benzol, Nitrobenzol und auch Schwefelkohlenstoff (vgl. S. 66, Minelit).

Eine gewisse Berühmtheit hat das Rackarock erlangt, welches

1) D. P. 257319, Z. angew. Ch. 1912, 1194.

zum Sprengen des Hellgatefelsens im Hafen von Newyork verwendet wurde. Dieser Sprengstoff wurde aus Kaliumchlorat und Nitrobenzol unter Zugabe von 12 bis 16 Proz. Pikrinsäure hergestellt.

Die flüssigen Sprengelschen Explosivmittel sind Mischungen von Salpetersäure mit Nitrobenzol u. dgl., auch mit Pikrinsäure. Auch derartige Gemische können, mit Knallquecksilbersprengkapsel entzündet, bedeutende Kraftwirkung entfalten.

Obgleich die Sprengstoffe dieser Art im allgemeinen von der Praxis zurückgewiesen worden sind, werden immer wieder derartige Mischungen komponiert. So von Hellhoff der Hellhoffit (Salpetersäure + Binitrobenzol), von Turpin die Panklastite. Zu letzteren soll verflüssigte Untersalpetersäure (Stickstoffdioxyd N^2O^4) verwendet werden im Gemisch mit Schwefelkohlenstoff, Petroleumbenzin oder dgl.

Erwähnt sei hier noch, daß von Winand (Brit. P. 26261/1907) das Tetranitromethan $C(NO^2)^4$ als Sauerstoffträger in Gemisch mit Petroleum oder dgl. vorgeschlagen wird. Dieser Körper kristallisiert unterhalb 13° in weißen Nadeln, siedet bei 126° und ist in Wasser unlöslich. Um eine vollständige Verbrennung zu erzielen, sind folgende Verhältnisse zu wählen: bei Verwendung von Petroleum 1 : 7, von Ruß 1 : 2,5, von Kohlenhydraten 1 : 2, von Benzol 1 : 6,3, von Essigsäure 1 : 2,2. Die schwierige Gewinnbarkeit solcher Körper steht ihrer Verwendung entgegen.

4. Nitroglyzerin, Sprengöl.

Das Nitroglyzerin ist keine Nitroverbindung, trägt seine Bezeichnung also zu Unrecht. Es ist vielmehr der Trisalpetersäureester des dreiwertigen Alkohols Glyzerin. Wäre es eine Nitroverbindung (in welcher die Nitrogruppe NO^2 unmittelbar mit einem C-Atom verbunden ist), so würde bei der Behandlung mit Reduktionsmitteln die Nitrogruppe in die Amidogruppe NH^2 übergeführt werden. Dies geschieht nicht, sondern es wird dadurch, entsprechend seiner Esternatur (gemäß welcher die NO^2-Gruppe an ein Sauerstoffatom und durch dieses an Kohlenstoff gebunden ist) Glyzerin regeneriert, und durch Einwirkung von Ätzalkali entsteht Glyzerin und Alkalinitrat. Die Konstitution des Nitroglyzerins entspricht also folgender Formel:

Glyzerin	Nitroglyzerin
$CH^2 \cdot OH$	$CH^2 \cdot O \cdot NO^2$
$CH \cdot OH$	$CH \cdot O \cdot NO^2$
$CH^2 \cdot OH$	$CH^2 \cdot O \cdot NO^2$

Außer diesem Glyzerin-Trisalpetersäureester oder, wie man gemäß der sonst befolgten Nomenklatur der Glyzerinester sagen muß, Trinitrin, sind auch Dinitrin (Dinitroglyzerin) und Mononitrin (Mononitroglyzerin) bekannt, beide Stoffe in je zwei isomeren Modifikationen.

α-Dinitrin	β-Dinitrin	α-Mononitrin	β-Mononitrin
$CH^2 \cdot O \cdot NO^2$	$CH^2 \cdot O \cdot NO^2$	$CH^2 \cdot O \cdot NO^2$	$CH^2 \cdot OH$
$CH \cdot OH$	$CH \cdot ONO^2$	$CH \cdot OH$	$CH \cdot O \cdot NO^2$
$CH^2 \cdot O \cdot NO^2$	$CH^2 \cdot OH$	$CH^2 \cdot OH$	$CH^2 \cdot OH$

Auch diese Stoffe sind neuerdings für die Zwecke der Sprengstoffindustrie nutzbar gemacht worden.

Darstellung des Nitroglyzerins. Man erhält das Nitroglyzerin leicht, indem man reines Glyzerin (vom spez. Gew. 1,262) in dünnem Strahle in ein Gemisch von konzentrierter Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure einfließen läßt. Die Bildung erfolgt nach der Gleichung:

$$C^3H^5(OH)^3 + 3NO^2 \cdot OH = C^3H^5(O \cdot NO^2)^3 + 3H^2O.$$

Bei der Reaktion wird, wie man sieht, Wasser gebildet. Dies Wasser würde die Salpetersäure bald so verdünnen, daß sie nicht mehr zur Esterbildung befähigt sein würde. Deshalb setzt man eine hinreichende Menge konzentrierter Schwefelsäure zu, welche dies Wasser bindet. Die „Nitriersäure" besteht gewöhnlich aus 3 Teilen Salpetersäure und 6 Teilen Schwefelsäure (für 1 Teil Glyzerin) oder 37,5 Proz. Salpetersäure von 1,5 spez. Gewicht (48,1° B.) und 62,5 Proz. Schwefelsäure von 1,84 spez. Gewicht (66° B.). Die angegebene Bildungsgleichung verlangt für 100 Teile Glyzerin 205,7 Teile Salpetersäure; in der Praxis nimmt man mehr, 270 bis 300 Teile und 450 bis 500 Teile Schwefelsäure, damit auch nach erfolgter Bildung einer größeren Menge Nitroglyzerins sicher und schnell alles noch vorhandene Glyzerin mit der Säure in Berührung komme. Man muß das Glyzerin in das Säuregemisch einfließen lassen und nicht umgekehrt verfahren, weil die Dickflüssigkeit des Glyzerins in diesem Falle die innige Vermischung verhindern würde.

Seitdem man nach dem Kontaktverfahren auf billige Weise rauchende Schwefelsäure von beliebigem Gehalt an Schwefelsäureanhydrid (SO^3) herzustellen vermag, hat man die englische Schwefelsäure in der Nitriersäure mehr oder weniger durch anhydridhaltige, durch sog. Oleum, zu ersetzen versucht. Gewöhnlich verwendet man das

20 Proz. SO^3 enthaltende Oleum. Man kann dadurch unter Umständen das Volumen der Schwefelsäure erheblich verringern, also die Menge Glyzerin und Salpetersäure vermehren. Es ist wesentlich eine Preisfrage, ob es vorteilhaft ist, Oleum zu verwenden. Jedoch ist dabei auch die Zusammensetzung der entstehenden Abfallsäure zu berücksichtigen, die so beschaffen sein muß, daß sie möglichst wenig von dem Nitrierprodukt auflöst und wegführt.

Die Bildungsgleichung ist exothermischer Art; es wird bei der Reaktion eine Wärmemenge von 14,7 Kal. frei. Diese könnte, wenn große Substanzmengen in Reaktion treten, die Temperatur so erhöhen, daß Zersetzung, ja Explosion eintritt. Deshalb muß die Wärme durch Kühlung abgeleitet werden, so daß die Temperatur von 30°, bei der sich rote Dämpfe entwickeln, nicht erreicht wird. Die Kühlung erfolgt durch kaltes Wasser, welches Röhren im Nitriergefäße durchfließt und dieses umgibt, oder, wie es jetzt allgemein geschieht, durch Einführung gepreßter Luft, welche bei ihrer Ausdehnung Wärme bindet. Diese von Mowbray (1868) zuerst benutzte Art der Kühlung hat noch den großen Vorteil, daß sie ein ausgezeichnetes Rührmittel für das Nitriergemisch bildet und die Verwendung einer besonderen Rührvorrichtung entbehrlich macht. Auch werden dabei etwa entwickelte salpetrige Dämpfe von der Luft fortgeführt, allerdings auch Salpetersäure, die dadurch der Reaktion entzogen wird. R. Evers (D. P. 183 183) verwendet deshalb keine Preßluft, sondern bewirkt die innige Mischung der Komponenten durch eine Düse, welche durch die unter Druck gesetzte Mischsäure betrieben wird.

Ein gebräuchlicher Nitrierapparat (Fig. 6) besteht aus einem Bleigefäß A, das in einem hölzernen Bottich B steht und mit abhebbarem Deckel I, Luftzuführungsrohren C, Kühlschlangen D, Thermometer E und Einlaufrohren G für die Säure und H für das Glyzerin ausgerüstet ist. Durch die Laterne J ist die Farbe der abziehenden Gase zu beobachten. Der Boden des Gefäßes ist schräg und an der tiefsten Stelle mit Ablaßhahn K versehen. Das Glyzerin kommt in den Druckzylinder M und wird durch den Druck von durch Rohr O eintretender Preßluft durch Rohr H und ein bis auf den Boden des Gefäßes geführten, hier gewundenes und mit feinen Löchern versehenes Rohr weiter geführt. Das Glyzerin soll 20 bis 25° warm sein, damit es nicht zu dickflüssig ist.

Wenn alles Glyzerin in die Nitriersäure eingetragen ist, so wird das

Gemisch auf 20° gekühlt und in eine Scheidevorrichtung abgelassen. Hier trennt es sich alsbald in eine untere Schicht von Abfallsäure (spez. Gew. etwa 1,7) und eine leichtere obere Schicht von Nitroglyzerin (spez. Gew. 1,6).

Fig. 6.

Ein Scheideapparat (Fig. 7) besteht aus einem viereckigen Gefäße A von Bleiblech mit nach unten pyramidenförmig oder konisch zugespitztem Boden. Der Deckel aus Glas oder aus mit Fenstern versehenen Bleiplatten C trägt eine ins Freie führende Abzugsröhre D, da sich noch immer saure Gase in geringer Menge entwickeln. Ein Thermometer K reicht bis in die Flüssigkeit. Von der untersten Spitze geht das mit einer Beobachtungslaterne F und mehreren Hähnen H versehene Abzugsrohr G ab. An einer Wand des Apparates ist in geeigneter Höhe ein Glasfenster I angebracht, so daß man die Trennung der Flüssigkeitsschichten beobachten kann. Ferner befindet sich in der ungefähr bekannten Trennungslinie ein kleiner Hahn J aus Steinzeug (oder mehrere übereinander), mit welchem man nach erfolgter Scheidung das überstehende Nitroglyzerin in das Waschgefäß L ablassen kann. Auf diese Weise wird vermieden, daß sich eine größere Menge Nitroglyzerin ansammeln kann, wodurch die Gefahr bei etwa eintretender stärkerer Erwärmung verringert wird. Man läßt sodann aus einem der unteren Hähne die Abfallsäure ab, die nach dem Raume für die zweite Scheidung läuft, bis man durch das Beobachtungsfenster ein getrübtes Gemenge von nied-

rigen Nitrokörpern und Verunreinigungen erscheinen sieht. Dies, sowie das noch vorhandene Nitroglyzerin, wird durch einen tieferen Hahn in Eimer abgelassen und in die Waschgefäße gebracht.

Die Scheidung soll beschleunigt werden durch Zugabe von Paraffin (0,5 bis 2 Proz. des Glyzerins) nach D. P. 171106/1904; nach F. Reese (D. P. 181489/1905) durch Zusatz von 0,002 Proz. Natriumfluorid, wodurch gallertartige Silikate entfernt werden. Das dabei entwickelte Fluorsiliziumgas soll sehr beschleunigend wirken. Dies Gas SiF^4 wird auch bei dem Verfahren der Dynamit-Aktiengesellschaft entwickelt, indem Natriumfluorid und Kieselsäure oder kieselfluorwasserstoffsaures Salz zugesetzt wird (D. P. 283330).

Das Nitroglyzerin wird in Zylindern aus Bleiblech mit schrägem Boden und zwei Ablaßhähnen, einem an der tiefsten Stelle für das Nitroglyzerin und einem in einer gewissen Höhe für das Waschwasser, wiederholt mit Wasser unter Luftrührung gewaschen. Da der Unterschied der spezifischen Gewichte von Wasser und Nitroglyzerin (1,6) groß ist, so erfolgt die Scheidung nach jeder Waschung sehr rasch. Um sicher alle Säure zu entfernen, wird mindestens eine Waschung unter Zusatz von Sodalösung vorgenommen.

Das so gewaschene Nitroglyzerin enthält noch geringe Mengen von Verunreinigungen, Spuren von Säure und oft schleimige

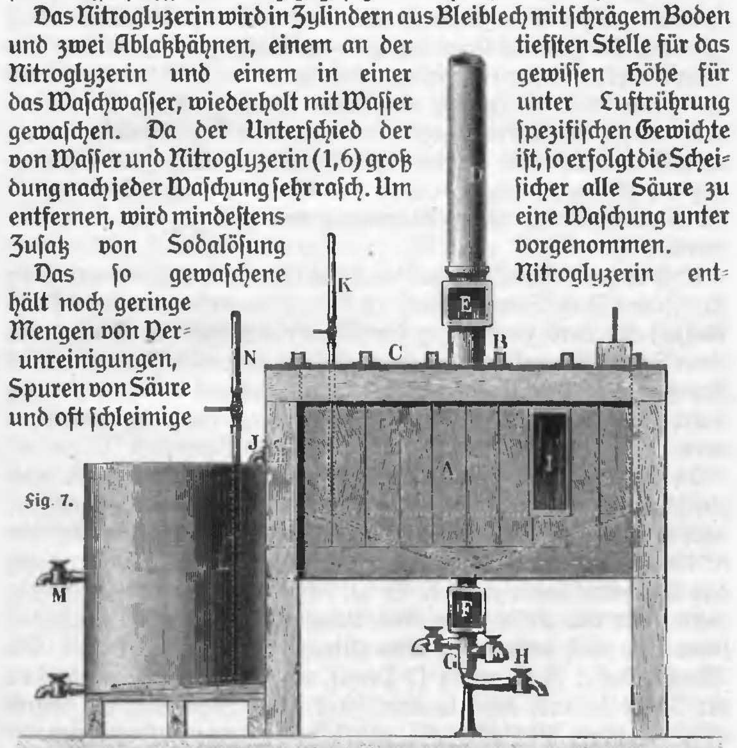


Fig. 7.

Stoffe, zum Teil von der Soda herrührend. Es wird nochmals in Gefäßen mit wirksamen Rührvorrichtungen gewaschen und sodann filtriert. Als Filtermaterial dient Flanell oder Schwamm oder auch Kochsalz, welches das vorhandene Wasser absorbiert. Die Apparatentechnik hat eine Anzahl von geeigneten Filtriervorrichtungen geschaffen.

Nachscheidung. Die bei der ersten Scheidung abfallende Säure enthält geringe Mengen von Nitroglyzerin, von den löslicheren Mono- und Di-Salpetersäureestern des Glyzerins und von Glyzerin. Bei längerem (14tägigem) Stehen der Abfallsäure bildet sich infolgedessen in dieser noch Nitroglyzerin, das man entfernen muß, ehe man die Abfallsäure weiter verwenden kann. Dies geschieht in den sog. Separatoren, großen Bleizylindern, die etwa 2000 kg Abfallsäure aufnehmen. Sie sind mit Vorrichtungen zur Kühlung und Zuleitung von komprimierter Luft ausgestattet und haben einen konischen Deckel, der ein weites mit Ablaßhahn versehenes Glasrohr trägt. In diesem sammelt sich das Nitroglyzerin an, das jeden Tag abgelassen wird, worauf der Behälter wieder mit Abfallsäure aufgefüllt wird, so daß die Flüssigkeit wieder bis in das Glasrohr reicht. Dies wird so oft wiederholt, bis keine Abscheidung von Nitroglyzerin mehr bemerkbar ist.

Nach dieser Behandlung hat die Abfallsäure eine Zusammensetzung von etwa 8 Proz. Salpetersäure, 73 Proz. Schwefelsäure und 19 Proz. Wasser. Sie wird zweckmäßig zum Denitrieren auf den Gloverturm einer Schwefelsäurefabrik gegeben. Es sind aber auch Verfahren und Anlagen zum Denitrieren der Abfallsäure bekannt geworden, durch welche jede Säure für sich in möglichst reinem Zustande gewonnen wird (D. P. 182216, 180587).

In der englischen Sprengstoffabrik zu Waltham Abbey hat man ein Verfahren ausgearbeitet (Brit. P. 15983/1901 und 3030/1903), nach welchem die Weiterbildung und Abscheidung von Nitroglyzerin in der Abfallsäure ganz vermieden, die langwierige Nachscheidung also überhaupt beseitigt wird. Es hat sich nämlich herausgestellt, daß, wenn man der Abfallsäure eine kleine Menge Wasser zusetzt, in jener auch nach langer Zeit keine Nitroglyzerinbildung eintritt. Die Menge Wasser ist so gering (2 Proz.), daß die Wiederkonzentration der Säure dadurch nicht beeinträchtigt wird. Man kann die Säure ohne besondere Vorsichtsmaßregeln beliebig lange aufbewahren.

Die Waschwässer aus den verschiedenen Phasen der Fabrikation

können merkliche Mengen Nitroglyzerin mit sich fortführen. Die von der Scheidung kommenden Wässer sind meistens sauer, die von den endgültigen Waschungen kommenden alkalisch. Sie kommen in lange ausgebleite Kästen, die durch Querwände in eine Anzahl von Abteilungen geteilt sind. Die Querwände haben abwechselnd oben und unten Öffnungen, so daß das Wasser auf- und absteigen muß und auf diesem Wege das Nitroglyzerin ausfallen muß. Dies wird von Zeit zu Zeit durch einen Hahn an der tiefsten Stelle des mit schrägem Boden versehenen Gerinnes abgelassen.

Da, wo es erforderlich ist, sind in der Nitroglyzerinfabrik Sicherheitsbottiche angebracht, besonders in Verbindung mit dem Nitrierapparate und der Scheidevorrichtung. Diese meist verbleiten Bottiche müssen einen solchen Fassungsraum haben, daß bei halber Füllung mit Wasser die Menge des letzteren mindestens der zehnfachen Menge der zu ersäufenden Charge entspricht. Wenn beim Nitrieren usw. unter Erwärmung und Entwicklung salpetriger Dämpfe der Beginn einer gefährlichen Zersetzung sich bemerkbar macht, so muß die Charge sogleich in den großen Wasserüberschuß abgelassen werden.

Eigenschaften. Das Nitroglyzerin ist eine bei gewöhnlicher Temperatur ölige Flüssigkeit von gelblicher Färbung, ohne Geruch und von süßlichem Geschmack. Es ist giftig und greift die Schleimhäute an. Die Dämpfe erzeugen, eingeatmet, Kopfweh und Schwindel. Es ist fast unlöslich in Wasser; bei gewöhnlicher Temperatur löst dieses nur 0,003 Proz. Leichter löst es sich in Alkohol, Äther, Methylalkohol, Azeton, Benzol, Chloroform. Sein spezifisches Gewicht ist 1,6, in gefrornem Zustand 1,735. Bei dauernder Einwirkung einer Temperatur von 70° verdampft es langsam, nach Guttmann auch schon unter dieser Temperatur. Gegen 100° entwickelt es rote Dämpfe und bei 217° tritt Explosion ein. Bei + 8° gefriert es zu langen Kristallen und taut erst bei 11° wieder auf. Es zeigt indessen in hohem Maße die Eigenschaft der Unterkühlung, d. h. es bleibt noch flüssig auch erheblich unterhalb des Gefrierpunktes und wird dann durch die ganze Masse fest, sowie ein Nitroglyzerinkriställchen hineingeworfen wird. Nauckhoff[1]) hat die Schmelztemperatur des reinen Nitroglyzerins zu 12 bis 12,4°, die des technischen zu 10,4 bis 10,5° festgestellt. Es ist sehr empfindlich gegen Stoß und Schlag. Nach W. Will tritt durch einen Fallhammer von 2 kg Gewicht Detonation bei 4 cm Fallhöhe

1) Z. angew. Ch. 1905, 16.

ein. Durch eine Flamme, z. B. die eines brennenden Zündholzes, wird das Nitroglyzerin nur schwierig entzündet. In kleinen Mengen brennt es ruhig ab. Kann sich aber die dabei entwickelte Wärme ansammeln, so daß die Temperatur bis 180° steigt, so explodiert es mit größter Heftigkeit, ebenso durch Schlag und Stoß oder durch die Explosion eines Knallquecksilberzünders. Wird ein Tropfen Nitroglyzerin auf Filtrierpapier gebracht und ein Hammerschlag auf dieses ausgeübt, so detoniert es mit lautem Knall. Gefrorenes Nitroglyzerin soll gegen Schlag weniger empfindlich sein als flüssiges; es ist jedoch nicht ausgeschlossen, daß die durch Zertrümmern der Kristalle frei werdende Wärme die Zersetzung einleiten kann.

Die Zersetzung des Nitroglyzerins erfolgt nach der Gleichung:

$$2C^3H^5(O \cdot NO^2)^3 = 6CO^2 + 5H^2O + 3N^2 + O.$$

Es wird also der Kohlenstoff und Wasserstoff vollständig zu Kohlensäure und Wasser verbrannt, ja es bleibt noch ½ Mol. Sauerstoff übrig (im Gegensatz zu Schwarzpulver, Schießbaumwolle u. a.). Prozentisch ausgedrückt, entstehen 58,2 Proz. Kohlensäure, 19,8 Wasser, 18,5 Stickstoff, 3,5 Sauerstoff.

Die Gleichung zeigt ferner, daß dabei $6 + 5 + 3 + \frac{1}{2} = 14{,}5$ Mol. gasförmiger Körper entstehen. Da das in Gramm ausgedrückte Mol.-Gew. eines Gases bei 760 mm Druck und 0° den Raum von 22,4 l, bei 15° den von 23,63 l einnimmt, so ergibt sich, daß 2 Grammoleküle Nitroglyzerin (also 454,3 g) eine Gasmenge liefern, die bei 15° den Raum von $14{,}5 \cdot 23{,}63 = 342{,}7$ l einnimmt. 1 kg gibt also $\frac{1000}{454} \cdot 342{,}7 = 754{,}8$ l Gase bei 15° oder 715,6 l bei 0°. Hierbei ist das Wasser immer als dampfförmig gedacht. Berücksichtigt man nur die Gase nach Verflüssigung des Wassers, so ergibt sich für 1 kg 467 l Gase. Für die Explosionstemperatur (t), die bei der Explosion im eigenen Volumen entwickelte Wärmemenge (Q), die Arbeitsfähigkeit (A), den Gasdruck (f), das Kovolumen (α), erhält man, gemäß dem früher Mitgeteilten, außerdem

$V_0 = 715{,}6$ l	A 624673 mkg
$t = 3153°$	$f = 9281$ kg
$Q = 1469{,}8$ Kal.	$\alpha = 0{,}7128$ l.

In neuerer Zeit ist auch das Dinitroglyzerin, der Disalpetersäureester des Glyzerins, $C^3H^5(OH)(ONO^2)$, in den Bereich der Sprengstofftechnik gezogen worden. Seine Sprengkraft ist allerdings erheb-

lich geringer als die des Trinitroglyzerins, aber es ist ein gutes Mittel, um die Gefrierbarkeit des Sprengöls herabzusetzen, ohne die Sprengkraft zu sehr zu beeinträchtigen. Ein Dinitroglyzerin ist zuerst von Liecke beschrieben worden.[1]) Er hat es dargestellt, indem er 1 Volumen Glyzerin bei 0° in ein Gemisch von 1 Volumen Salpetersäure (von 1,4 spez. Gew.) und 2 Vol. konz. Schwefelsäure eintropfen ließ und das Ganze mit Wasser versetzte. Die dabei entstandene Abscheidung kann kein reines Dinitroglyzerin gewesen sein.

Neuerdings hat Mikolajczak Dinitroglyzerin dargestellt.[2]) Nach seinem Verfahren läßt man in 10 Gewichtsteilen Glyzerin unter Abkühlung 33 Gewtle. Salpetersäure (von 1,50 spez. Gew.) einfließen. Das Produkt enthält wesentlich lösliches Mononitroglyzerin. Dies ist nach mehrstündigem Stehen der Mischung in das Dinitrat umgewandelt. Man setzt dann 10 Gewtle. kaltes Wasser zu (nicht mehr, weil sonst das Dinitroglyzerin mehr oder weniger gelöst bleibt) und neutralisiert die Salpetersäure mit kohlensaurem Kalk oder dgl., wobei das Dinitroglyzerin sich als obere Schicht abscheidet. Nach Will kann bei dieser Art der Nitrierung selbst bei 0° leicht ein Abbrennen der Masse eintreten.

Besser ist es, das Glyzerin in die Salpetersäure oder in die Nitriersäure eintropfen zu lassen. Nach D. P. 181385 und 175731 der Zentralstelle für Wissenschaftl. technische Untersuchungen verwendet man zur Nitrierung von 100 g Glyzerin 500 g einer Nitriersäure, welche in 100 Teilen 9 Teile Wasser sowie Schwefelsäure und Salpetersäure im Verhältnis 3 : 1 enthält. Die Mischung wird unter Luftrührung vorgenommen, wobei eine Steigerung der Temperatur über 20° zu vermeiden ist. Das Reaktionsprodukt wird in die 10fache Menge Wasser gegossen, geringe Mengen von abgeschiedenem Trinitroglyzerin werden entfernt, und die Lösung wird mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird mit Sodalösung neutralisiert, und nach Trennung von der Salzlösung wird der Äther abdestilliert und das zurückbleibende Dinitroglyzerin über Schwefelsäure getrocknet. Man kann das Dinitrat auch bequem aus Trinitroglyzerin erhalten, wenn man dieses in Schwefelsäure löst und die Lösung mit Wasser verdünnt.

Genaue Angaben über Natur und Beschaffenheit des Dinitro-

---

1) Mitt. Hannov. Gewerbe-Ver. 1865, 214.

2) Glückauf, 1904, 629.

glyzerins sind von W. Will mitgeteilt worden.[1]) Das in der angegebenen Weise erhaltene Produkt ist ein nahezu farbloses Öl von 1,47 spez. Gew. bei 15°; es erstarrt erst unterhalb — 38°. In Wasser von 15° löst es sich zu 8 Proz. Verdünnte Schwefelsäure löst es auf, stärkere (z. B. 70proz.) spaltet daraus Salpetersäurereste ab, so daß erst Mononitroglyzerin, dann Glyzerin entsteht. Im Gegensatz zum Trinitrat ist das Dinitrat hygroskopisch, indem es aus der Luft bis 3 Proz. Wasser aufnimmt. Trocken hat es hervorragendes Gelatinierungsvermögen für Nitrozellulose.

Die Theorie läßt zwei isomere Formen für das Dinitrat des Glyzerins voraussehen, welche durch die Formelbilder K und F ausgedrückt werden.

$$\begin{array}{ll} CH^2\cdot O\cdot NO^2 & CH^2\cdot O\cdot NO^2 \\ CH\cdot OH & CH\cdot O\cdot NO^2 \\ CH^2\cdot O\cdot NO^2 & CH^2\cdot OH \\ (K) & (F) \end{array}$$

Beide isomere Körper entstehen bei der beschriebenen Nitrierung des Glyzerins. Man kann sie voneinander trennen, indem man das rohe Dinitroglyzerin, welches 3 Proz. Wasser erhält, mit Kieselgur vermischt und Temperaturen von 0° bis — 20° aussetzt. Es tritt dann Kristallisation ein. Bringt man nun einen solchen Kristall in Dinitroglyzerin, so kristallisiert ein großer Teil aus (K), von welchem der flüssig gebliebene Anteil (F) durch Absaugen getrennt wird.

Das Dinitroglyzerin (K) bildet Prismen vom Schmelzp. 26°; sie sind in Wasser leicht löslich, auch in Benzol. Die Verbindung enthält Kristallwasser, entsprechend der Formel $3C^3H^6O^7N^2 + H^2O$; dies geht fort durch Trocknen an der Luft oder über Schwefelsäure bei 40°. Wasserfrei ist (K) ein Öl, das bei — 40° fest wird und das spez. Gew. 1,47 (15°) hat. Das flüssige Dinitroglyzerin (F) verliert, wie (K), beim Trocknen im Exsikkator etwa 3 Proz. Wasser und hat dann ölige Konsistenz.

Wie das Trinitroglyzerin ist das Dinitroglyzerin in seinen beiden Formen sehr empfindlich gegen Stoß und Schlag, besonders wenn es wasserfrei ist. Fallhammerversuche, bei denen das Fallgewicht 2 kg betrug, ergaben das folgende:

1) Ber. D. chem. Ges. 1908, 1107.

Trinitroglyzerin	detonierte bei	< 4 cm	Fallhöhe
Dinitroglyzerin (K) trocken	" "	7—10 "	"
Dinitroglyzerinhydrat (K)	" "	90—100 "	"
Dinitroglyzerin (F) trocken	" "	4—10 "	"
Dinitroglyzerinhydrat (F)	" "	40 "	"

Auch Mononitroglyzerin ist von Mikolajczak, sowie von Will dargestellt worden. Letzterer hat auch diesen Stoff in den beiden theoretisch möglichen Modifikationen erhalten, indem die Mutterlaugen von der Gewinnung des Dinitroglyzerins in ähnlicher Weise wie dort mit Kristallen geimpft wurden, die durch Versetzen eines Teiles mit Kieselgur und Einwirkung von Kälte erhalten worden waren.

Das α-Mononitroglyzerin (a) schmilzt bei 58⁰. Es entsteht auch aus dem Mononitroglyzid (c), welcher Körper durch Behandlung eines Dinitroglyzerins mit Alkali erhalten wird. Die Mutterlauge von der Kristallisation des α- liefert das β-Mononitroglyzerin (b) vom

(a)
$$C^3H^5 \begin{cases} O \cdot NO^2 \\ OH \\ OH \end{cases}$$

(b)
$$\begin{array}{l} CH^2 \cdot OH \\ \cdot \\ CH \cdot ONO^2 \\ \cdot \\ CH^2 \cdot OH \end{array}$$

(c)
$$\begin{array}{l} CH^2 \cdot ONO^2 \\ \cdot \\ CH \\ \cdot \\ CH^2 \end{array} > O$$

Schmelzpunkt 54⁰. Dieses liefert bei vorsichtiger Nitrierung das Dinitroglyzerin F, die α-Verbindung dagegen die beiden Dinitrate F und K, ein Verhalten, welches der Konstitution der Nitrate F und K entspricht. Beide Mononitrate sind nicht explosiv.

Die Wirksamkeit der Dinitrate als Mittel, um die Gefrierbarkeit des Trinitroglyzerins zu verhindern, ist nicht einwandfrei. In wasserfreiem Zustande bleiben sie allerdings bei niedrigen Wintertemperaturen flüssig. Sie ziehen aber aus der Luft Wasser an, und die Hydrate kristallisieren verhältnismäßig leicht. Ihre Stoßempfindlichkeit ist, wenn auch geringer als die des Trinitroglyzerins, doch nicht unbeträchtlich.

Als wirksames, selbst noch sprengkräftiges Mittel zur Verminderung der Gefrierfähigkeit von Nitroglyzerinsprengstoffen hat sich das Monochlordinitroglyzerin bewährt. Nach D. P. 180668 der Deutschen Sprengst.-Akt.-Ges. Alfr. Nobel wird Glyzerin mit Salzsäure in Monochlorhydrin $C^3H^5 \cdot Cl(OH)^2$ übergeführt, welches beim Nitrieren ein Gemisch von Dinitrochlorhydrin und Trinitroglyzerin liefert. Das Dinitrochlorhydrin, eine gelbliche in Wasser unlösliche

Flüssigkeit, siedet bei 190 bis 193° unter geringer Zersetzung, unter Druck von 15 mm bei 122° unzersetzt. Es ist sehr unempfindlich gegen Stoß und Schlag, detoniert durch Initialzündung mittels Knallquecksilber. Es wird bei — 30° noch nicht fest. Wertvoll ist seine Eigenschaft, wie Trinitroglyzerin, Nitrozellulose aufzulösen und damit eine Sprengstoffgelatine zu bilden. Mit Trinitroglyzerin mischt es sich in jedem Verhältnis. Nach D. P. 183400 der D. Sprengst.-Akt.-Ges. ist die Gefrierbarkeit eines Sprengöls, welches aus Nitroglyzerin mit 5 bis 20 Proz. Chlordinitroglyzerin besteht, praktisch aufgehoben, ohne daß die Brisanz merklich geringer geworden ist.

Auch die nitrierten Essigsäure- und Ameisensäureester des Glyzerins hat man als Sprengstoffkomponenten zu verwenden gesucht. Aus Monoacetin, $C^3H^5(OH)^2O \cdot C^2H^3O$, und Monoformin, $C^3H^5(OH)^2O \cdot CHO$, hat Vender[1]) durch vorsichtige Nitrierung Nitroprodukte erhalten, welche ähnliche Eigenschaften wie Nitrochlorhydrin zeigen.

Durch Erhitzung mit konz. Schwefelsäure auf 130 bis 160° (Wohl, D. P. 58957) oder durch einfaches Erhitzen auf 295° (Will und Stöhrer[2]) wird Glyzerin zu Diglyzerin

$$\begin{matrix} C^3H^5(OH)^2 \\ >O \\ C^3H^5(OH)^2 \end{matrix}$$

polymerisiert. Dieses, eine wasserlösliche Flüssigkeit vom Siedepunkt 240 bis 250° bei 8 mm Druck, läßt sich leicht zu Tetranitrodiglyzerin nitrieren, welches in seinem Verhalten die größte Ähnlichkeit mit Trinitroglyzerin zeigt, aber auch bei sehr niedriger Temperatur flüssig bleibt. Durch Nitrieren eines Gemisches von 75 bis 80 Proz. Glyzerin mit 10 bis 25 Proz. Diglyzerin erhält man praktisch ungefrierbare Nitrokörper.

J. E. Lehmann (Brit. P. 21117, 1907) empfiehlt, Glyzerin, welches mit $^1/_5$ Wasser verdünnt ist, mit Chlorwasserstoffgas zu sättigen, die gleiche Menge reines Glyzerin hinzuzufügen und die Masse am Rückflußkühler auf etwa 110° zu erhitzen. Es bilden sich dann Di- und Triglyzerine und die Chlorhydrine des Glyzerins und dieser kondensierten Glyzerine. Dies Gemisch, in bekannter Weise nitriert, gibt Sprengöle, welche sich durch schwere Gefrierbarkeit auszeichnen. Nach Brit. P. 21116, 1907, von Lehmann wird Glyzerindischwefelsäure

1) Brit. P. 21117, 1907, Z. Schieß- u. Sprengstoffwesen. 2, 21.
2) Z. Schieß- und Sprengstoffwesen, 1, 231.

nitriert. Nach Abstumpfung der Säuren mit Kalk wird das Reaktionsprodukt mit Äther extrahiert. Das erhaltene Öl ist gegen Stoß und Schlag unempfindlicher als Nitroglyzerin, gelatiniert Kollodiumwolle gut und erstarrt erst bei — 24°.

Auch das Nitrat des Glykols, $C^2H^4(O \cdot NO^2)^2$, hat man als Ersatz für Nitroglyzerin versucht (Franz. P. 456456 von Jolicard).

5. Schießbaumwolle.

Die Zellulose vermag wie andere Kohlenhydrate mit Säuren Ester zu bilden. Technisch finden besonders die Salpetersäure- und die Essigsäureester Verwendung. Zu den ersteren gehört die Schießbaumwolle.

Die Molekulargröße der Zellulose ($C^6H^{10}O^5$) ist nicht bekannt. Wenn man sie, wie es in der Sprengstoffchemie meistens geschieht, durch die Formel $C^{12}H^{20}O^{10}$ ausdrückt, so existieren nach Eder fünf Salpetersäureester mit 2 bis 6 Säureresten. Vieille, der die Formel verdoppelt, also $C^{24}H^{40}O^{20}$ schreibt, hat acht Stufen von Nitrozellulose mit 9 bis 16 Säureresten dargestellt.

Von Bedeutung sind besonders das Tetra- und das Hexanitrat der Zellulose $C^{12}H^{20}O^{10}$, also Tetranitrozellulose $C^{12}H^{16}O^6(ONO^2)^4$ mit 11,11 Proz. N, Hexanitrozellulose $C^{12}H^{14}O^4(ONO^2)^6$ mit 14,14 Proz. N. Die Tetra- und ebenso die Tri- und Dinitrozellulose ist in einem Gemisch von Äther und Alkohol (etwa 2 : 1; je hochgrädiger der Alkohol, um so weniger Äther ist erforderlich) löslich. Diese Lösung bildet das sog. Kollodium. Auch in Azeton sowie in Nitroglyzerin ist die Kollodiumwolle löslich. Die in Ätheralkohol unlösliche Hexanitrozellulose bildet die Schießbaumwolle.

Der hauptsächlichste Zelluloserohstoff ist die Baumwolle. Diese wird mit Sodalauge entfettet und weiter gereinigt, sodann auf Reißwölfen zerfasert, zerschnitten und bei etwa 100° getrocknet. Wenn, wie in Kriegszeiten, die Baumwolle knapp wird, ist man auf Holzzellulose angewiesen. Diese bedarf einer sehr sorgfältigen Reinigung. Die in der Sulfit-Holzzellulose enthaltenen Nebenbestandteile sollen die Stabilität des nitrierten Produktes schädigen. Hake und Bell sehen die Ursache davon in der Anwesenheit gemischter Zelluloseester der Schwefelsäure und Salpetersäure. Beim Kochen der Nitrozellulose mit 1-proz. Salzsäure werden nur diese zersetzt (verseift), nicht aber der reine Salpetersäureester (was dagegen mit Schwefelsäure der Fall ist);

der N-Gehalt wird durch diese Behandlung höher, die Löslichkeit in Ätheralkohol geringer, die Stabilität besser.[1])

Die verschiedenen Handelssorten der Baumwolle verhalten sich nach Versuchen von Lunge und Bebie[2]) beim Nitrieren nicht wesentlich verschieden voneinander. Croß, Bevan und Jenkins[3]) haben ein verschiedenes Verhalten für gebleichte und ungebleichte Baumwolle festgestellt. Von Einfluß ist auch die mechanische Verarbeitung der Baumwolle. Die viel gebrauchten Spinnereiabfälle verhalten sich anders als rohe Baumwolle. Nach L. Vignon[4]) entstehen durch die Behandlung, welche die Baumwolle bis zur Spinnfähigkeit erfährt, Derivate der Zellulose, nämlich Oxy- und Hydrozellulose. Jene liefert unbeständige Nitrokörper, diese zeigt eine größere Nitriergeschwindigkeit als unveränderte Zellulose.

Die Hydrozellulose wurde von Girard[5]) durch Behandeln von Baumwolle mit mäßig starker Schwefelsäure oder mit feuchtem Salzsäuregas dargestellt. Es findet dabei Wasseraufnahme statt, so daß aus $C^{12}H^{20}O^{10}$ ein Kohlenhydrat $C^{12}H^{22}O^{11}$ wird. Durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Zellulose hat Wolffenstein eine „Hydralzellulose" von aldehydischem Charakter und eine säureartige „Acidzellulose" erhalten, welche verschieden von der Girardschen Hydrozellulose sind. Die Hydrozellulose ist eine leicht zerreibliche Masse. Auf ihrer Bildung beruht der Zerfall des Papiers, welches längere Zeit der Einwirkung von Säuredämpfen ausgesetzt wird. Sie läßt sich durch Salpetersäure leicht nitrieren, und es ist nicht zweifelhaft, daß in der gewöhnlichen Nitrozellulose Nitrohydrozellulosen enthalten sind. Nach Wolffenstein sind sämtliche Nitrozellulosen als Nitrohydrozellulosen aufzufassen; der nitrierenden Wirkung der Salpetersäure würde also eine hydrolysierende vorausgegangen sein.

R. Sthamer (D. P. 123121) will sogar zunächst direkt Hydrozellulose darstellen und diese dann mit Salpetersäure nitrieren. Er sättigt Essigsäure mit Chlor und trägt in die auf 65 bis 70° erwärmte Flüssigkeit Zellulose ein, wobei die Temperatur nicht über 70° steigen darf. Es entsteht ein dünner Brei, der zentrifugiert, ausgewaschen und bei 70° getrocknet wird. Man kann auch Salzsäure verwenden, in die man bei etwa 70° Zellulose und zugleich geringe Mengen Kalium-

1) Schwalbe u. Schrimpff in Z. angew. Ch. 1914, I, 662.
2) Z. angew. Chem. 1903, 197.
3) J. Soc. Chem. Ind. 1900, 318.
4) Compt. rend. 1898 u. 1900.
5) Ann. chim. phys. (5) 24, 337.

chlorat einträgt. Diese Hydrozellulose, besonders die mit Chlor und Essigsäure hergestellte, löst sich leicht mit rauchender Salpetersäure und gibt ein sehr gleichmäßiges Nitrat.

Oxyzellulose entsteht ebenfalls durch Einwirkung vieler Oxydationsmittel auf Zellulose. Tollens und v. Faber[1]) bezeichnen als Zelloxin den Körper, welcher 1 Atom Sauerstoff mehr enthält als Zellulose $C^6H^{10}O^5$, also $C^6H^{10}O^6$. Je nach dem Grade der Oxydation sollen die Oxyzellulosen dann Verbindungen von 1 bis 4 Molekülen Zellulose mit 1 Mol. Zelloxin sein. Nach Vignon entsteht die Oxyzellulose $(C^6H^{10}O^5)^3 \cdot C^6H^{10}O^6$ durch Erhitzen von 30 g Baumwolle mit 3 l Wasser, 150 g Kaliumchlorat und 125 ccm konz. Salzsäure. Er hält sämtliche Nitrozellulosen für Nitrooxyzellulosen. Nach Lunge[2]) entstehen dagegen bei Anwendung konzentrierter Säuren zur Nitrierung von Zellulose keine Oxyzellulosen (welche die Stabilität des Produktes beeinträchtigen).

Man kommt beim Nitrieren von Zellulose nicht über eine Schießwolle von 13,8 Proz. Stickstoffgehalt hinaus, oder — wenn man dabei geringe Mengen von nicht oder niedrig nitrierter Zellulose in Abzug bringt — nicht über 14,14 Proz. N. Dieses Produkt entspricht der Formel $C^{12}H^{10}(OH)^4(ONO^2)^6$. Man sieht, in diesem Körper sind noch 4 Hydroxylgruppen enthalten, welche nicht esterifiziert sind. Wahrscheinlich sind beim Nitrieren gemischte Schwefelsäure-Salpetersäureester entstanden, welche beim Auswaschen mit Wasser die Schwefelsäurereste wieder gegen Wasserstoff austauschen.

Schwalbe[3]) gibt der merzerisierten Baumwolle oder Hydratzellulose die Formel $C^{12}H^{20}O^{10} \cdot H^2O$, der Hydrozellulose $6C^6H^{10}O^5 + H^2O$, während nach Nastukoff[4]) die Oxyzellulose $4C^6H^{10}O^5 + C^6H^{10}O^6$ ist. Da nach Schwalbe die Hydro- und Oxyzellulose ein weit stärkeres Reduktionsvermögen gegen Fehlingsche Kupferlösung zeigen als Zellulose selbst, so kann die Ermittlung der „Kupferzahl" Schlüsse auf ihre Anwesenheit in der Rohbaumwolle zu ziehen erlauben.

Die Nitriersäure besteht aus einem Gemisch von 1 Teil Salpetersäure und 3 Teilen Schwefelsäure, beide von höchster Konzentration. Die Schwefelsäure dient auch hier, wie bei der Sprengölherstellung, zur Aufnahme des bei der Nitrierung frei werdenden Wassers.

---

1) Ber. D. chem. Ges. 1899, 2589. 2) Z. angew. Chem. 1901, 510.
3) Ber. D. chem. Ges. 40, 4525. 4) Ber. D. chem. Ges. 33, 2237.

Für die Nitrierung verwendet man bei weitem mehr Säure, als theoretisch erforderlich sein würde, die 50fache Menge vom Gewichte der Baumwolle und noch mehr. Da die Baumwolle außerordentlich voluminös ist, so ist sehr viel Säure nötig, um sie vollständig mit dieser zu durchdringen und zu bedecken. Die Nitrierung erfolgt in eisernen, tönernen oder Bleigefäßen oder in besonderen Nitrierapparaten, neuerdings in Nitrierzentrifugen aus Steinzeug. Man muß dabei für Kühlung des Apparates und Abzug der entwickelten Gase Sorge tragen. Viel gebraucht wird die Nitrierzentrifuge der Firma Selwig und Lange (D. P. 64447), eine Kombination des Nitrierapparats mit einer Zentrifuge. Die Nitrierung erfordert eine längere, etwa halbstündige Berührung der Baumwolle mit der Säure, worauf nach Ablassen der Säure die überschüssige Säure in der Zentrifuge abgeschleudert wird. Die Firma Vereinigte Tonwarenwerke in Charlottenburg verfertigt Nitrierzentrifugen, in welcher alle mit Säure in Berührung kommenden Teile aus Ton bestehen.

Man hat auch das Vakuum bei Nitrierapparaten verwendet (D. P. 74736 der Firma Nobel in Wien), um die Luft aus den Baumwollfasern zu entfernen, wodurch natürlich die Säure rascher und vollständiger in die Baumwolle eindringt. Die Herstellung der säurefesten, ein hohes Vakuum ertragenden Apparatur macht indessen Schwierigkeiten. Das Thomsonsche Verdrängungsverfahren (D. P. 172499) vermeidet die Anwendung der Zentrifuge, indem nach der Nitrierung die überschüssige Säure durch Wasser (oder nach D. P. 200262 von Claessen durch Schwefelsäure und diese durch Wasser) verdrängt wird. Es scheint sich nicht bewährt zu haben.[1]) Dagegen erscheint aussichtsvoll die Nitrierung der Zellulose mittels Salpetersäuredämpfen, besonders unter Anwendung des Vakuums, bei Temperaturen unter 50° (D. P. 269246 der Deutschen Zelluloidfabrik).

Die aus der Säurezentrifuge kommende nitrierte Baumwolle wird in Waschmaschinen, die nach Art des Papier-Holländers gebaut sind, mit Wasser ausgewaschen und wiederum ausgeschleudert. Darauf wird sie noch mit Wasser oder sehr verdünnter Sodalösung gekocht. Da aber die röhrenförmige Elementarfaser der Baumwolle immer noch Spuren von Säure enthalten kann, welche die Haltbarkeit des Produkts beeinträchtigt, sogar eine gefährliche Selbstzersetzung herbeiführen kann, so wird die Schießbaumwolle nach Fred. Abels An-

1) Delpy, Chem. Z. 37, 1, 1913.

gabe im Holländer zu Pülpe zerkleinert und gewaschen, worauf sie in der Waschzentrifuge ausgeschleudert wird. Kleine Knötchen, die sich in der Pülpe noch finden können, werden dadurch entfernt, daß man den Brei Schüttelsiebe passieren läßt. Die zerkleinerte Schießbaumwolle wird dann wiederum einer andauernden Kochung mit Wasser unterzogen. Dies Kochen wirkt sehr günstig auf die Haltbarkeit der Schießbaumwolle, indem gewisse zersetzbare Teile entfernt werden, während die eigentliche Schießwolle nicht verändert wird. Will[1]) hat gezeigt, daß die Nitrozellulosen je nach der Zusammensetzung der verwendeten Nitriersäure einer verschiedenen Kochdauer bedürfen, um den höchsten Grad der Stabilisierung zu erreichen. Mit wachsender Kochdauer nimmt die Geschwindigkeit der Abspaltung von Stickstoff beim Erhitzen auf 135° ab, ebenso entsprechend dem zunehmenden Wassergehalt der Nitriersäure. Die Abscheidung von Stickstoff wird beschleunigt durch Vermehrung der Schwefelsäure in der Nitriersäure. Es wird ein Grenzzustand erreicht, in welchem weiteres Kochen keine Verringerung der Stickstoffabspaltung mehr zur Folge hat.

Im D. P. 133954 von O. R. Schulz wird das Kochen unter Anwendung von einem Überdruck von etwa 3 Atmosphären, entsprechend einer Temperatur von 135°, empfohlen.

Die gekochte Schießbaumwolle wird dann in einem Waschholländer ausgewaschen und zentrifugiert, wodurch das Wasser bis auf etwa 30 Proz. entfernt wird. Von diesem Rest Wasser wird sie durch Verdunsten und Pressen sowie durch Trocknen in besonderen Vakuumtrockenschränken befreit.

Man hat versucht, das langwierige Verfahren des Mahlens im Holländer und den Kochprozeß ganz auszuschalten, indem man die Zellulose bei niedriger Temperatur (2 bis 3°) so lange mit konzentrierter Schwefelsäure (5 Teile auf 1 Teil Zellulose) behandelt, bis sie gelöst oder vielmehr desaggregiert ist, und sie in diesem Zustand mit der theoretischen Menge Salpetersäure (2 Teile) nitriert (D. P. 198284 der Patronenfabrik Saxonia). Man erhält durch Eingießen in Wasser ein strukturloses Nitroprodukt, das aber in Ätheralkohol löslich ist und nicht den Nitrierungsgrad der Schießbaumwolle zeigt.

Das aus den Nitrierzentrifugen abgeschleuderte Säuregemisch hat

1) Ber. 1904, 289; Mitteilungen aus der Zentralstelle für wissenschaftlich technische Untersuchungen, Heft 2 und 3.

bei dem Nitriervorgang so viel Wasser aufgenommen, daß es zu erneuter Verwendung nicht ohne weiteres geeignet ist. Seine Zusammensetzung ist etwa 70 Proz. Schwefelsäure, 10 Proz. Salpetersäure, 20 Proz. Wasser. Es würde aber zu kostspielig sein, für jeden neuen Posten Baumwolle neues Säuregemisch herzustellen, zumal es in so großem Überschuß verwendet werden muß. Man sucht deshalb eine Wiederbelebung der Abfallsäure auszuführen. Man füllt den Betrag der von der Schießbaumwolle zurückgehaltenen Säure frisch nach, oder, was besser ist, man entfernt ein Viertel des gesamten Säurequantums und ersetzt dies durch frisches konzentriertes Säuregemisch. Immerhin ist eine gewisse Verdünnung bei jeder neuen Nitrierung nicht zu vermeiden, und die Folge ist, daß das Produkt jeder neuen Operation weniger Stickstoff enthält. Um eine Schießbaumwolle von gleichmäßiger Beschaffenheit zu erhalten, muß man deshalb die Produkte der verschiedenen Operationen miteinander vermischen und darf, entsprechend dem analytischen Befunde, nach einer gewissen Anzahl von Operationen die Abfallsäure nicht mehr verwenden. Mit Vorteil verwendet man zum Auffrischen der Säure rauchende Schwefelsäure von 20 Proz. SO^3-Gehalt; dadurch wird der Überschuß an Abfallsäure erheblich vermindert.

In den Denitrifikatoren wird eine Trennung der Salpetersäure von der Schwefelsäure ausgeführt. Etwa 4 m hohe, mit säurefesten Steinen ausgekleidete Zylinder enthalten Bimsstein, Kugeln, Platten oder dgl. Verteilungsvorrichtungen, über welche die Rohsäure herabrieselt, während unten Luft und Wasserdampf eingeblasen werden. Diese führen die Salpetersäure in eine Vorlage, wo sie sich zu Säure von 1,33 spez. Gew. verdichtet, während die Schwefelsäure (vom spez. Gew. 1,64) unten aus dem Denitrifikator abfließt. Nach D. P. 288459 von Claessen wird die Salpetersäure durch Zugabe von Ferrosulfat und Schwefelsäure zu Stickstoffoxydgas reduziert und dieses in bekannter Weise in Salpetersäure umgewandelt, während das entstandene Eisenoxydsalz mittels Eisen wieder in Eisenoxydulsalz übergeführt wird.

Als Sprengmittel, zur Füllung von Torpedos u. dgl., wird die Schießbaumwolle in komprimiertem Zustande verwendet. Die durch starken Druck erzeugten regelmäßigen Körper haben höheres spezifisches Gewicht (größere Ladedichte) und sichern die regelrechte Explosion. Man erzeugt eine gleichmäßige Pülpe und bewirkt die

Pressung in mehreren Stadien. Durch das Vorpressen wird eine ziemlich konsistente Masse von etwa 50 Proz. Wassergehalt erzeugt, indem ein Teil des Wassers mittels Luftpumpe abgesaugt wird und dann die Masse in Handpressen oder durch hydraulischen Druck gepreßt wird. Die vorgepreßten Körper werden alsdann bis auf ⅓ ihrer Höhe in starken hydraulischen Pressen unter einem Druck von 500 bis 1000 kg pro qcm komprimiert. Gewöhnlich erhalten sie Zylinderform von 5 cm Höhe und 180 qcm Querschnitt, und ihr spezifisches Gewicht beträgt 1 bis 1,2 bei einem Wassergehalt von noch 10 bis 12 Proz.

Die Patentliteratur bringt eine ziemliche Anzahl von Vorrichtungen zum Pressen der Schießbaumwollkörper. Diese werden auch mit Durchbohrungen zur Aufnahme der Zündkapsel sowie zur schnelleren Detonation versehen. Die nachträgliche mechanische Bearbeitung der Körper, Raspeln, Bohren der Kanäle usw. ist ausführbar, wenn dabei für genügenden Wasserzutritt gesorgt wird. Man hat ferner die Körper zum Schutz gegen Wasserzutritt (bei Seeminen) paraffiniert, wobei der für die Zündkapsel bestimmte Kanal durch ein Papierblättchen verschlossen wird. Nach dem Verfahren von M. v. Förster (D. P. 23808) werden die Stücke einige Sekunden der Einwirkung eines Lösungsmittels, besonders Essigäther, ausgesetzt und getrocknet. Es tritt dadurch eine oberflächliche Gelatinierung ein, so daß die Stücke eine wasserdichte Haut erhalten.

Dieser Gelatinierung wird die Schießbaumwolle auch unterzogen, um sie durch die ganze Masse in den kolloidalen Zustand überzuführen und sie dadurch für Schießzwecke geeignet zu machen. Auf diesem von Vieille 1884 eingeführten Verfahren beruht die Herstellung der rauchlosen Schießpulver.

Auf der Schießbaumwolle können sich Schimmelwucherungen bilden. Man schützt sie dagegen durch Behandlung mit Sublimatlösung oder einem andern Desinfektionsmittel.

Die Schießbaumwolle hat die Form der Baumwollfaser beibehalten, ist aber rauher anzufühlen als diese. Sie ist in Wasser, in Äther unlöslich, in Alkohol wenig, mehr in Azeton, Essigäther, Nitrobenzol löslich. In Nitroglyzerin ist sie unlöslich, wohl aber können beide Stoffe zusammen in Azeton gelöst werden.

Das absolute spezifische Gewicht ist 1,5; das Ladegewicht der losen Schießbaumwolle ist aber nur 0,1 bis 0,3 und das der gepreßten 1,0 bis höchstens 1,3.

Sie ist ein äußerst heftiger Sprengstoff und gegen Stoß und Schlag sehr empfindlich. Sie verbrennt bei einer Temperatur von 172° momentan mit großer rotgelber Flamme, aber ohne Rauchentwicklung. Von guter Schießbaumwolle verlangt man, daß ihre Explosionstemperatur zwischen 180 und 184° liege. In sehr dünner Schicht kann komprimierte Schießbaumwolle von einer Gewehrkugel durchschlagen werden, ohne daß sie explodiert; andernfalls, sowie wenn sie sich in einer Widerstand bietenden Umhüllung befindet, tritt Explosion ein.

Die technischen Schießwollen sind nie reine Hexanitrozellulose (mit 14,14 Proz. Stickstoff), sondern enthalten etwas weniger Stickstoff. Unter hohem Druck verläuft die Explosion etwa nach der Gleichung:

$$C^{12}H^{14}O^{4}(ONO^{2})^{6} = 7CO^{2} + 5CO + 3H^{2}O + 4H^{2} + 3N^{2}.$$

Berthelot gibt — unter Annahme der Molekulargröße $C^{24}H^{40}O^{20}$ für Zellulose — auf Grund der Analysen der Explosionsgase für die 11fach nitrierte Zellulose (Schießbaumwolle) die Zersetzungsgleichung:

$$C^{24}H^{29}O^{9}(O\cdot NO^{2})^{11} = 15CO + 9CO^{2} + 9H^{2}O + 5\cdot 5\,H^{2} + 5\cdot 5\,N^{2}$$

und für die 8fach nitrierte Zellulose (Kollodiumwolle):

$$C^{24}H^{32}O^{12}(O\cdot NO^{2})^{8} = 18CO + 6CO^{2} + 6H^{2}O + 10H^{2} + 4\,N^{2}.$$

Aus diesen Gleichungen ist zu berechnen (Gody)[1]:

	für 11fach nitrierte Zellulose:	für 8fach nitrierte Zellulose:
V_0	= 859,2 l	974,28 l
t	= 2663°	2221°
Q	= 1039,3 Kal.	795,1 Kal.
A	= 441723 mkg	337930 mkg
f	= 9594,4 kg	9249 kg
α	= 0,859 l	0,974 l

Bei starken Ladedichten ist indessen nach Sarrau und Vieille die Zersetzung so, daß entstehen:

$$12CO + 12CO^{2} + 6H^{2}O + 8\cdot 5\,H^{2} + 5\cdot 5\,N^{2}.$$

Hervorzuheben ist noch, daß der vorhandene Sauerstoff zur vollständigen Verbrennung nicht ausreicht.

Die niedrigeren Salpetersäureester der Zellulose, welche als Di- bis Pentanitrozellulose, $C^{12}H^{18}O^{8}(O\cdot NO^{2})^{2}$ bis $C^{12}H^{15}O^{5}(O\cdot NO^{2})^{5}$, aufgefaßt werden können, und die in Alkoholäther löslich sind, werden als Kollodiumwolle bezeichnet. Zu ihrer Herstellung sind viele Vorschriften gegeben. Je nach der Konzentration der Nitriersäure,

1) Heise, Sprengstoffe, S. 51.

der Temperatur und der Dauer der Einwirkung erhält man mehr oder weniger stickstoffhaltige Produkte. Man benutzt z. B. ein Gemisch aus gleichen Teilen Salpetersäure von 75 Proz. (1,440 spez. Gew.) und Schwefelsäure von 96 Proz. (1,840 spez. Gew.) und hält die Reaktionstemperatur bei 40° 1 bis 1¼ Stunden lang. Im allgemeinen wird die Operation in derselben Weise ausgeführt wie die Herstellung der Schießbaumwolle, desgleichen das Auswaschen und Zerkleinern des Produkts.

Die Lösung dieser Nitrate in Alkoholäther heißt Kollodium. Sie hinterläßt beim Eintrocknen ein durchsichtiges Häutchen und findet deshalb schon seit langem Verwendung in der Chirurgie und in der Photographie.

Kollodiumwolle bildet, mit Kampfer (und manchen Surrogatstoffen) gemischt und erhitzt, eine in der Wärme sehr plastische, nach dem Erkalten starre, elastische und durchscheinende Masse, das Zelluloid, welches leicht schöne Färbungen annimmt und zur Formung zahlreicher Gebrauchsgegenstände und photographischer Films dient.

Die Kollodiumlösung hat ferner den Anlaß zu der wichtigen Industrie der künstlichen Seide gegeben. Eine aus Glasröhren mit sehr feinen Öffnungen ausgepreßte konzentrierte warme Kollodiumlösung erstarrt in kaltem Wasser sofort zu einem feinen Faden. Da das Material, wenn nicht explosiv, so doch sehr leicht entflammbar ist, so wird es noch durch Behandlung mit Schwefelammonium u. dgl. „denitriert", indem die Salpetersäureester mehr oder weniger durch Hydroxylgruppen ersetzt werden, und dann weiter verarbeitet.

Auf diese Verwendungsarten der Kollodiumwolle sei nur hingewiesen. Aber auch für die Sprengstofftechnik ist sie von großer Bedeutung geworden, insbesondere für die Herstellung von rauchlosem Pulver, Sprenggelatine, Gelatinedynamit u. dgl., wobei ihre Löslichkeit in Ätheralkohol, in Nitroglyzerin, Azeton usw. nutzbar verwendet wird.

Außer aus Baumwolle- und reiner Holzzellulose hat man auch aus anderen Kohlenhydraten explosive Salpetersäureester hergestellt. Ein aus Papier hergestelltes „Pyropapier" wird in der Feuerwerkerei verwendet.

Eine Zeitlang war das vom Hauptmann E. Schultze 1865 erfundene „weiße Schießpulver" ziemlich viel in Gebrauch. Harzfreie Holzfaser wurde ungefähr so wie Baumwolle mit Nitriersäure behandelt.

Dies etwa 9,6 Proz. Stickstoff enthaltende (unreine) Pyroxylin wurde mit einer Lösung von Salpeter getränkt und getrocknet. Dies Pulver ist durch das moderne rauchlose Pulver verdrängt worden. Aus Jute hat Mühlhäuser[1]) eine Pentanitrozellulose dargestellt.

Über Nitrozellulose und Salpetersäureester vieler anderer Kohlenhydrate haben W. Will und Lenze eine ausführliche Arbeit geliefert, auf welche verwiesen sei.[2])

Von anderen Kohlenhydraten als Zellulose dürfte am meisten Beachtung das Stärkemehl verdienen. Eine Nitrostärke wurde schon 1833 von Braconnot hergestellt. Man hat oft versucht, dies „Xyloidin" oder „Pyroxylin" in die Sprengtechnik einzuführen. Das weiße Schießpulver von Uchatius erwies sich für Schießzwecke als zu brisant. Die Akt.-Ges. Dynamit Nobel in Wien hat dann im D. P. 57711 ein besonderes Verfahren zur Nitrierung von Stärkemehl angegeben. Mühlhäuser[3]) beschrieb die Tetra-, Penta- und Hexanitrostärke. Großen Erfolg haben diese und viele andere Arbeiten nicht gehabt, hauptsächlich, weil man im großen die Stärke nicht hoch genug nitrieren konnte. Ein solches will indessen Arthur Hough in New York hergestellt haben. Nach seinem Verfahren (D. P. 172549) wird Stärkemehl in Salpetersäure bei 32° aufgelöst und die entstandene Nitrostärke durch Hindurchleiten von gasförmigem Schwefelsäureanhydrid ausgefällt. Nach einer anderen Vorschrift wird die Stärke mit einer Mischung von 3 Teilen 95proz. Salpetersäure und 2 Teilen 98proz. Schwefelsäure und so viel Schwefelsäureanhydrid, daß von diesem 1 bis 2 Proz. in freiem Zustande vorhanden sind, nitriert, indem man während der Nitrierung durch Zusatz von Oleum den Überschuß von 2 Proz. SO^3 aufrechterhält. Auf diese Weise soll ein Oktonitrat $C^{12}H^{12}O^2(NO^3)^8$ entstehen, welches 16,5 Proz. Stickstoff enthält. Nach Berl und Bütler[4]) ist diese Angabe nicht richtig; man kommt nicht über 13,44 Proz. hinaus.

Hoitsema[5]) hat darauf hingewiesen, daß das sehr stark wasseranziehende Phosphorsäureanhydrid P^2O^5 ein brauchbares Mittel sein würde, um bei der Nitrierung von Zellulose und anderen Kohlenhydraten höhere als Hexanitrate zu erzielen.

---

1) Dingl. polyt. Journ. **283**, 88. 2) Ber. D. chem. Ges. **31**, 67.
3) Dingl. polyt. Journ. **284**, 137 (1892).
4) Z. Schieß- u. Spreng-W. 1910, 82. 5) Z. angew. Ch., 1898, 173.

6. Dynamit.

Das flüssige Nitroglyzerin ist wegen seiner Empfindlichkeit gegen mechanische Einwirkungen und Temperaturveränderungen ein sehr gefährlicher Sprengstoff. Schon beim Transport kann es explodieren. *Nobel* versuchte anfangs, das Sprengöl durch Vermischen mit Methylalkohol transportierbar zu machen, ein Verfahren, das auch mit Übelständen verknüpft war. Man ging dazu über, das Nitroglyzerin von porösen, pulverförmigen Stoffen (Sand) aufsaugen zu lassen, und *Nobel* fand im Jahre 1866, daß Kieselgur (die Infusorienerde der Lüneburger Heide) ein besonders geeigneter Saugstoff sei. Solche Mischungen, aus welchen das Sprengöl bei mäßigem Druck, bei Temperaturerhöhung oder -erniedrigung nicht austreten darf, wurden von *Nobel* als *Dynamit* bezeichnet. Zunächst beschränkte man sich auf die Verwendung mineralischer Saugstoffe, ging dann aber auch über zur Benutzung verbrennbarer, an der Explosion sich beteiligender Körper. Bei diesen kann der bei der Explosion des Sprengöls auftretende überschüssige Sauerstoff die oxydierbaren Mischkörper verbrennen und dadurch die Wärmemenge vermehren. Man unterscheidet demnach Dynamite mit unwirksamer und solche mit wirksamer Beimischung.

a) Bei den *Dynamiten mit unwirksamem Saugstoff* hat dieser nur die Aufgabe, der Masse eine handliche Form zu geben, wobei das Nitroglyzerin nicht tropfenförmig sich ausscheiden darf. Hierher gehört vor allem das *Gurdynamit* oder *Dynamit Nr. I.* Zu seiner Herstellung werden 75 Teile gut gewaschenes Nitroglyzerin mit 25 Teilen geschlämmter, gebrannter und sehr fein vermahlener und gesiebter Kieselgur vermischt. Die Infusorienerde wird von Schalen und Panzern von Diatomeen gebildet und besteht fast ausschließlich aus Kieselsäure mit Spuren von Eisenoxyd, organischen Stoffen, bisweilen auch Ton. Am reinsten ist die der Lüneburger Heide (Unterlüß); sie findet sich ferner in vielen norwegischen Binnenseen und deren ausgetrockneten Betten, auch in Schottland, Frankreich, Italien. Andere Mineralstoffe, wie Gips, Kreide, Kaolin, Oker, haben geringere Saugfähigkeit. Die Mischung der Kieselgur mit dem Nitroglyzerin wird mit der Hand ausgeführt. Man fügt dabei noch $^1/_2$ Proz. Soda zu und gibt der Masse eine gleichmäßige Färbung durch Zusatz von etwas Bolus, Oker oder Umbra. Die durch Siebe getriebene Masse wird in Pressen zu Patronen von 6 bis 10 cm Länge und 1 bis

2 cm Dicke geformt, die in Papier eingeschlagen und mit diesem durch Eintauchen in eine geschmolzene Mischung von Paraffin, Harz und Talg wasserdicht gemacht werden.

Gurdynamit verträgt die Erschütterungen des Transports, wird aber durch einschlagende Geschosse zur Explosion gebracht. Sicher geschieht dies durch die Detonation einer Knallquecksilberzündkapsel (Nr. 3). Die Detonationsgeschwindigkeit beträgt nach Bichel[1]) 6818 m in der Sek. (s. S. 36). Zur Einleitung der Initialzündung dient eine Zündschnur oder die elektrische Glühdraht- oder Funkenzündung. An einer Flamme entzündet, brennt eine Dynamitpatrone ohne Explosion ab. Bei längerer Berührung des Dynamits mit Wasser tritt Sprengöl aus. Bei Temperaturen unter 8° kann Gefrieren des Nitroglyzerins eintreten. Die hart und fest gewordenen Dynamitpatronen gelten als sehr empfindlich. Es ist indessen wiederholt das Gegenteil nachgewiesen. So fand Will bei Fallhammerversuchen, daß plastisches Dynamit durch ein 2 kg-Fallgewicht bei 7 cm Fallhöhe, gefrorenes Dynamit bei 20 cm Fallhöhe zur Detonation gebracht wird. Nach General Ph. Heß ist indessen Dynamit im halbgefrorenen Zustande empfindlicher. Das Verhalten des gefrorenen Dynamits ist nicht ganz aufgeklärt. Jedenfalls haben zahlreiche praktische Erfahrungen erwiesen, daß sowohl sein Transport als auch seine Benutzung sehr gefährlich ist. Solche gefrorene Patronen werden vor der Verwendung durch Einbringen in besonders konstruierte Wasserbäder, welche Wasser von höchstens 70° enthalten, aufgetaut. Auch die sog. Thermophore werden dazu benutzt. Bei diesen doppelwandigen Gefäßen befindet sich in der Umhüllung essigsaures Natron, welches zum Schmelzen gebracht ist. Beim Wiedererstarren des geschmolzenen Salzes dient die freiwerdende Schmelzwärme dazu, den die Patronen enthaltenden Innenraum auf etwa 50° zu erwärmen. Ein Mittel, um die Gefrierbarkeit des Dynamits herabzusetzen, ist der Zusatz von etwa 5 Proz. Nitrobenzol u. dgl. zu der Mischung (vgl. auch S. 79).

b) Dynamite mit wirksamer Beimischung. Im Jahre 1867 wurde von Trauzl ein Schießwolldynamit aus 73 Teilen Nitroglyzerin, 25 Teilen gepülpter Schießbaumwolle und 2 Teilen Holzkohle hergestellt. Das etwa zu gleicher Zeit von Abel angegebene Glyoxylin bestand aus einem mit Nitroglyzerin getränkten Gemisch

1) Untersuchungsmethoden für Sprengstoffe, Berlin 1902.

von Schießbaumwolle und Kalisalpeter. Auch das Schultzesche Dualin, Holznitrozellulose mit Nitroglyzerin getränkt, gehört hierher.

Diese und ähnliche Sprengmischungen wurden übertroffen durch die von Alfred Nobel im Jahre 1875 erfundene Sprenggelatine (Brit. P. 4179/1875). Für diese ist die Verwendung der in Nitroglyzerin löslichen Kollodiumwolle charakteristisch. Die Bestandteile werden sorgfältig durch Waschen gereinigt und getrocknet. Die Kollodiumwolle soll möglichst viel Stickstoff enthalten, aber vollständig löslich in Nitroglyzerin sein, also etwa aus Tetranitrozellulose bestehen. Man führt die Mischung im Verhältnis von 90 bis 93 Proz. Nitroglyzerin zu 10 bis 7 Proz. Kollodiumwolle in einem doppelwandigen Gefäß aus, dessen Hohlmantel von 50^0 warmem Wasser durchflossen wird. Es bildet sich dann eine plastische, gelatinöse Masse, die wie Brotteig aussieht. Anfänglich erfolgte die Mischung mit der Hand, jetzt sind meistens Knetmaschinen (z. B. die von Werner und Pfleiderer) in Gebrauch. Nach D. P. 180685 von Bichel kann man zum Gelatinieren des Nitroglyzerins statt der Kollodiumwolle eine durch Auflösen von Leim hergestellte Gelatine verwenden.

Nach Hargreaves[1]) entsteht zunächst durch kolloidale Lösung von Nitrozellulose in Nitroglyzerin ein Gel. Dies kann freie Nitrozellulose umhüllen, so daß freies (ausschwitzbares) Nitroglyzerin übrigbleibt, welches von dem Gel wie von einem Schwamm aufgesaugt wird. Es bildet vornehmlich den Übertrager der Detonationswelle. Erst nach langem Lagern ist alles Nitroglyzerin zur Gelbildung verbraucht. Das Produkt wird dann fest und weniger empfindlich. Genügende Gelbildung erreicht man durch sehr innige Mischung der Bestandteile. Das Ausschwitzen von freiem Nitroglyzerin verhindert man durch Umhüllung der Patrone mit Magnesia.

Die Sprenggelatine ist gegen mechanische Einwirkungen weniger empfindlich als Gurdynamit, auch widerstandsfähig gegen Feuchtigkeit und wird deshalb vorteilhaft in nassen Gruben und zu Sprengungen unter Wasser verwendet. Sie bedarf zur Explosion einer starken Initialzündung. Man verwendet dazu Sprengkapseln von mindestens 0,8 g Knallquecksilberladung (Nr. 5), oder man setzt auf die Sprenggelatineladung eine Patrone von Gurdynamit, Schießwolle oder Gelatinedynamit. Sie explodiert dann sicher und mit äußerster Brisanz.

Durch Zusatz von Kampfer (ähnlich wie bei der Zelluloidfabrikation)

1) J. Chem. Soc. 33, 337; Z. angew. Ch. 1915, II, 44.

wird die Empfindlichkeit noch weiter herabgesetzt (D. P. 5528). Die in Österreich längere Zeit in Gebrauch gewesene Kriegssprenggelatine bestand aus 96 Proz. Sprenggelatine (90 Nitroglyzerin + 10 Kollodiumwolle) und 4 Proz. Kampfer. Diese gekampferte Sprenggelatine wird durch ein Zündhütchen mit 2 g Knallquecksilberladung noch nicht zur Explosion gebracht; man verwendet dazu eine Zündpatrone, welche ein Gemisch von 60 Teilen Nitroglyzerin und 40 Teilen Nitrohydrozellulose enthält.

Für eine Sprenggelatine aus 93 Proz. Nitroglyzerin und 7 Proz. Kollodiumwolle kann man nach Heise[1]) folgende Zersetzungsgleichung annehmen:

$$61{,}6\,C^3H^5(NO^3)^3 + C^{24}H^{31}N^9O^{38} = 209\,CO^2 + 170\,H^2O + 2O^2 + 97\,N^2.$$

Daraus ergibt sich:

$V_0 = 708$ l $\qquad f = 9332$ kg
$t = 3203°$ $\qquad \alpha = 0{,}708$ l
$Q = 1535$ Kal. $\qquad L = 1{,}4 - 1{,}5$
$A = 652375$ mkg

Bichel[2]) sieht mit Recht die dynamische Stoßarbeit als das wichtigste Charakteristikum der Dynamite und Sprengstoffe überhaupt an. Die Detonation eines Sprengstoffs braucht gemäß seiner Detonationsgeschwindigkeit eine gewisse, experimentell zu ermittelnde Zeit. Die lebendige Kraft der Gasmoleküle ist $\frac{mv^2}{2}$, wo m die Masse (Gewicht, dividiert durch die Beschleunigung der Schwere, 981 cm/sek) und v die Detonationsgeschwindigkeit ist. Für Sprenggelatine findet Bichel für diese Größe 7700 m/sec und berechnet daraus die lebendige Energie, d. h. die Stoßkraft zu 3021916 sec/kg/m.

Zum Vergleich mit anderen, zum Teil noch zu besprechenden Sprengstoffen sei nebenstehende von Bichel aufgestellte Tabelle wiedergegeben.

Gelatinedynamite. Für die meisten bergbaulichen Zwecke ist die Brisanz der reinen Sprengstoffgelatine zu stark. Man gibt ihr deshalb Zusätze, welche ihre Wirkung abschwächen. Als Zumischpulver sind besonders Mischungen von Mehl oder Holzmehl mit Natron- oder Ammonsalpeter gebräuchlich. Die Hygroskopizität der letzteren Nitrate kommt in der gelatinierten Masse nicht zu schädlicher Wirkung.

1) Heise, Sprengstoffe, S. 55.
2) Glückauf 1905, Heft 15. Methoden und Apparate zur Prüfung von Sprengstoffen, Hamburg 1907.

	Zusammensetzung	Ladedichte	Detonationsgeschwindigkeit in m/sec	Stoßkraft in sec/kg/m
Schwarzpulver .	75 Kalinitrat, 13 Kohle, 12 Schwefel	1,04	300	4 578
Kohlenkarbonit.	25 Nitroglyzerin, 34 Kalisalpeter, 38,5 Mehl, 1 Holzmehl, 1 Barytsalpeter, 0,5 Soda	1,42	2700	371 559
Ammonkarbonit	82 Ammonsalpeter, 10 Kalisalpeter, 4 gelat. Sprengöl, 4 Mehl	1,19	3094	487 912
Donarit	80 Ammonsalpeter, 12 Trinitrotoluol, 4 gelat. Sprengöl, 4 Mehl	1,31	4137	872 312
Schießbaumwolle.	$C^{24}H^{30}(NO^3)^{10}O^{10}$	1,25	6383	2 076 589
Gurdynamit . .	75 Nitroglyzerin, 25 Kieselgur	1,58	6818	2 369 272
Gelatinedynamit . . .	63,5 Nitroglyzerin, 1,5 Kollodiumwolle, 27 Natronsalpeter, 8 Holzmehl	1,67	7000	2 497 452
Trinitrotoluol .	$C^6H^2(NO^2)^3 \cdot CH^3$	1,55	7618	2 957 896
Sprenggelatine.	92 Nitroglyzerin, 8 Kollodiumwolle	1,63	7700	3 021 916
Pikrinsäure . . .	$C^6H^2(NO^2)^3 \cdot OH$	1,55	8183	3 412 920

Das eigentliche Gelatinedynamit (Gel. Dyn. I) besteht aus 65 Proz. Sprenggelatine und 35 Proz. Zumischpulver, welches auf drei bis vier Teile Natronsalpeter 1 Teil Mehl enthält, nebst einer geringen Menge (0,75 Proz.) Natriumkarbonat.

Als Zersetzungsgleichung gibt Heise an:

$$82{,}6C^3H^5(ONO^2)^3 + 0{,}7C^{24}H^{31}H^9O^{38} + 91{,}4NaNO^3 + 16\underbrace{C^6H^{10}O^5}_{\text{Mehl}} + 1Na^2CO^3$$

$$= 316CO^2 + 289H^2O + 29O^2 + 172N^2 + 46{,}7Na^2CO^3,$$

woraus unter Berücksichtigung des festen Rückstandes (166 g auf 1000 g Sprengstoff) folgt:

$V_0 = 606$ l — $A = 538475$ mkg
$t = 2984^0$ — $f = 7476$ kg
$Q = 1267$ Kal. — $L = 1{,}5$.

Andere Gelatinedynamite zeigen einen etwas höheren Gehalt an Kollodiumwolle und andere Kohlenhydrate $C^6H^{10}O^5$ anstatt Mehl. Z. B. Gelignit (England) hat die Zusammensetzung:

65 Gelatine aus	96 $^2/_{13}$ Nitroglyzerin	=	62,5 Proz.
	$3^{11}/_{13}$ Kollodiumwolle	=	2,5 "
35 Zumischpulver aus	75 Natronsalpeter	=	26,25 "
	24 Holzmehl	=	8,40 "
	1 Soda	=	0,35 "

Dynamit II (Österreich):

45 Gelatineöl	70 Proz. Natronsalpeter
55 Zumischpulver aus	28 " Mehl
	1 " Soda + 1 Proz. Farbstoff.

Schwer gefrierbare Gelatinedynamite sind:

Dynamit IN:

65 Proz. Gelatine (aus 55 Proz. Sprengöl, 6 Nitrobenzol, 4 Kollodiumwolle).
25 " Salpeter.
10 " Zumischpulver.

Dynamit IIN:

45 Proz. Gelatine (aus 38 Proz. Sprengöl, 4 Nitrobenzol, 3 Kollodiumwolle).
20 " Salpeter.
35 " Zumischpulver.

Das Zumischpulver ist das des Dynamit II.

Mischungen ohne gelatinierenden Zusatz sind die verschiedenen Sorten Rhexit der Akt.-Ges. Dynamit Nobel in Wien, welche 15 bis 20 Proz. Nitroglyzerin und 85 bis 50 Proz. Zumischpulver enthalten. Letzteres besteht in der Regel aus 74 Proz. Natronsalpeter, 25 Proz. Lohmehl, 1 Proz. Soda.

Neuerdings wird zu solchen Sprengstoffen vielfach Ammonsalpeter verwendet. Diese Mischungen zeichnen sich durch hohe Sprengkraft sowie dadurch aus, daß sie keine festen Rückstände bei der Explosion ergeben, wenn andere feste Salze vermieden sind. Hinderlich ist dabei die große Hygroskopizität des Ammonnitrats. Erwähnt seien:

Ammonsprenggelatine aus 40 bis 50 Proz. Sprenggelatine + 46 bis 55 Proz. Ammonsalpeter + 3,5 bis 5 Proz. gedörrtem Mehl + $^1/_2$ Proz. Soda;

Dynnamon aus 45 Proz. Nitroglyzerin + 47,2 Proz. Ammonsalpeter + 7,8 Proz. Rotkohle.

7. Rauchloses Pulver.

Wenn Sprengstoffe bei der Explosion keine festen Rückstände geben, wie es bei manchen Gelatinedynamiten oder der Schießbaumwolle der Fall ist, so entwickelt sich dabei auch kein Rauch. Höchstens macht sich

etwas Wasserdampf bemerkbar. Dies ist natürlich für Schießzwecke, besonders militärische, von Bedeutung.

Die bald nach der Erfindung der Schießbaumwolle in Österreich durch v. Lenk angestellten Versuche, diesen Sprengstoff als Geschoßtreibmittel zu benutzen, hatten wegen der zu großen Brisanz des Körpers keinen Erfolg. Man schritt indessen auf dem Wege fort, indem man weniger stark nitrierte Baumwolle verwendete, die Nitrozellulose in Körnerform brachte und die Körner kurze Zeit mit einem Lösungsmittel, wie Ätheralkohol, Essigäther oder Azeton, in Berührung brachte. Hierdurch werden die Körner mit einem dünnen festen Häutchen Kollodium überzogen. Infolgedessen wird die Detonationsgeschwindigkeit der Schießbaumwolle so verringert, daß sie als Schießmittel zu verwenden ist. Das von Reid und Johnson (1882) in dieser Weise hergestellte sog. E. C.-Pulver war wohl das erste rauchlose Pulver dieser Art.

Vieille (1886) erzeugte dann das bekannte Blättchenpulver aus schwach nitrierter Zellulose mit Hilfe von Essigäther, Azeton oder Ätheralkohol. Die fein gepülpte Nitrozellulose wird möglichst vom Wasser befreit, schließlich durch Trocknen bei 40° und unter Zusatz von etwas Alkohol. Durch dieses „Alkoholisieren" wird die Entfernung des Wassers beschleunigt. Die feinpulverige Nitrozellulose wird nun in Knetmaschinen (von Werner und Pfleiderer) mit dem Gelatinierungsmittel innig vermischt. Man verwendet Azeton für hochnitrierte Zellulose, die zur Herstellung brisanter Pulver (für Mörser) dient, Ätheralkohol für weniger nitrierte Zellulose zu dem mehr schiebenden Gewehrpulver. Der Teig wird in einem Walzwerk zu Platten ausgerollt, die in ein Trockenhaus kommen. Die Wiedergewinnung der hier und beim Walzen entweichenden Lösemitteldämpfe erfordert weitläufige Einrichtungen. Das Trocknen der Blätter ist langwierig, und diese bekommen dabei leicht Blasen. Sie passieren deshalb noch ein Feinwalzwerk mit geheizten Walzen. Die nun völlig homogenen, transparenten Blätter werden durch Schneidmaschinen erst in Streifen, dann in kleine viereckige Blättchen zerschnitten. Das Blättchenpulver wird bisweilen graphitiert, um seine Brisanz herabzusetzen.

Eine andere Klasse von rauchlosen Pulvern besteht aus Nitrozellulose unter Zusatz von Nitroglyzerin oder anderen nitrierten organischen Stoffen. Die „Nitroglyzerinpulver" sind kräftiger als die „Nitrozellulosepulver" und werden hauptsächlich für schwere Geschütze ge-

braucht, greifen allerdings die Geschützrohre stärker an als letztere. Hierher gehört das von Alfr. Nobel (D. P. 51471) eingeführte Ballistit. Man bringt bei einer Temperatur von 6 bis 8° 1 Teil Kollodiumwolle und 6 bis 8 Teile Nitroglyzerin in ein Gefäß, in welchem die innige Vermischung der Stoffe durch Evakuierung der Luft gefördert wird. Zweckmäßig verteilt man Nitrozellulose in Wasser und läßt Nitroglyzerin in feinem Strahle hinzutreten (D. P. 53296 von Lundholm und Sayers). Sodann wird in einer Presse oder Zentrifuge so viel Nitroglyzerin aus der Masse entfernt, daß diese von letzterem etwa so viel wie von der Nitrozellulose enthält. Durch Erwärmung der Masse auf 60 bis 90° tritt Gelatinierung ein. Die Masse wird bei dieser Temperatur zu Platten ausgewalzt und zu Stäbchen zerschnitten. Durch Zusatz von Kampfer u. dgl. kann man die Brisanz regulieren. In Italien wird dieser Sprengstoff nicht zu eckigen Blättchen verarbeitet, sondern zu Schnüren und runden Blättchen. In dieser Form heißt der Sprengstoff Filit.

Als eine Abart des Ballistits ist das in Waltham Abbey erzeugte Kordit anzusehen. Nach den Brit. P. 5614/1890 und 11664/1890 von Abel und Dewar wird hierzu unlösliche Nitrozellulose, also reine Schießbaumwolle verwendet, die durch Vermittelung von Azeton mit Nitroglyzerin innig vermischt wird. Als Zusammensetzung wird angegeben: 58 Teile Nitroglyzerin, 37 Teile Schießbaumwolle (von Waltham Abbey, mit 10 Proz. Kollodiumwolle), 5 Teile Vaseline. Diese Mengen werden in 19,2 Teilen Azeton gelöst. Die Mischung erfolgt in einer Knetmaschine, aus welcher die teigige Masse in Form von Schnüren oder in Nudelform austritt. Die Schnüre werden bei 40° getrocknet, bis der größte Teil des Azetons verdunstet ist. Das Vaselin wirkt stabilisierend und setzt die Explosionswärme herab, wodurch die Abnutzung der Feuerwaffe verringert wird.

Die große Menge Nitroglyzerin, die für diese Pulver, auch bei Zuhilfenahme des vermittelnden Lösemittels Azeton, verwendet werden muß, um eine überhaupt formbare Masse zu erhalten, ist sehr schädlich für die Beständigkeit der Geschützrohre. Ein noch größerer Nachteil liegt in der Notwendigkeit, das Lösemittel aus den geformten Pulverelementen wieder zu entfernen. Die für die großen Marine- und Feldgeschütze gebrauchten dickwandigen meterlangen Röhren bedürfen einer Monate hindurch währenden Trocknung bei 40°. Die Wiedergewinnung des verdunsteten Azetons aus der Luft erfordert ausge-

dehnte Anlagen; die beim Trocknen in ihrer Form veränderten Röhren müssen nachgearbeitet werden. Aber selbst dann kann noch Azeton in der Masse sein, dessen allmähliches Entweichen bei längerem Lagern eine Veränderung der ballistischen Eigenschaften des Pulvers bewirkt, so daß der Artillerist bei der Verwendung nie völlig sicher sein kann. Es ist daher eine Erfindung von hervorragendster Bedeutung, rauchloses Pulver ganz ohne Verwendung eines Lösemittels herzustellen. Das in der unter Leitung von W. Will stehenden Zentralstelle in Neubabelsberg ausgearbeitete und von den Köln-Rottweiler Fabriken ungeachtet seiner anscheinenden Gefährlichkeit technisch ausgeführte Verfahren (D. P. 256572 und 255903) besteht darin, das Gemisch von Nitrozellulose und Nitroglyzerin bei hoher Temperatur (85 bis 95°) und unter sehr starkem Druck von 300 Atmosphären und mehr in einfachen Pressen (Röhrenpressen) zu formen. Man kann dabei den Nitroglyzeringehalt erheblich unter das Ballistitverhältnis (1 : 1) herabsetzen und hat doch eine unter den angegebenen Bedingungen formbare Masse. Als zweckmäßige Mischung wird z. B. angegeben: 24 Teile Nitroglyzerin, 69 Nitrozellulose, 7 Äthylmethyldiphenylharnstoff (als Stabilisator). Die aus der Presse kommenden Pulverelemente bedürfen keiner Trocknung usw., sondern sind sofort gebrauchsfertig.

Ein von löslicher Nitrozellulose freies rauchloses Pulver ist der Indurit von Munroe (Brit. P. 580/1893). Dieser Sprengstoff wird aus Schießbaumwolle, die durch Behandlung mit Methylalkohol von löslicher Nitrozellulose befreit worden ist, durch Lösen in Nitrobenzol, Auswalzen und Körnen der Masse und Härten der Körner mit Wasserdampf hergestellt.

Spica (D. P. 291578) stellt ein Pulver durch Auswalzen eines Gemisches von Kollodiumwolle, Nitroglyzerin und Phenanthren bei 100° her. Das geschmolzene Phenanthren wirkt gelatinierend und soll auch niedrige Verbrennungstemperatur bewirken.

Das Plastomenit von Güttler (D. P. 56946) besteht aus Holznitrozellulose, gelöst in Dinitrotoluol. In ähnlicher Weise sind auch die Nitrate anderer Kohlenhydrate, z. B. Nitrostärkemehl, verwendet worden.

Sehr wichtig ist die Stabilität der Kriegspulver, d. h. ihre chemische Unveränderlichkeit. In den Lagerräumen soll eine Temperatur unter 25° herrschen. Durch Zusatz gewisser Stoffe wird etwa sich bildende Säure sofort gebunden und dadurch unschädlich gemacht. Als Stabilisator hat sich besonders Diphenylamin bewährt, welches außerdem

durch Farbenänderung eine eintretende Zersetzung anzeigt. Ferner bewähren sich die völlig substituierten Harnstoffe, z. B. Diäthyldiphenylharnstoff, auch substituierte Carbaminsäureester.

Die Prüfung auf Stabilität ist nicht nur für rauchschwache Pulver, sondern für alle bei Erhöhung von Temperatur und Feuchtigkeit unbeständigen Sprengstoffe von Bedeutung. Man führt gewöhnlich nach Abel den „Wärmetest" aus. Eine Probe wird in einem Reagenzglase auf eine bestimmte Temperatur erhitzt, und man beobachtet die Zeit, nach welcher sich Stickstoffoxyde bemerkbar machen. Wenn diese mit einem in das Glas gehängten, mit Jodkaliumstärkelösung getränkten Papier in Berührung kommen, so wird Jod frei, welches die Stärke blau färbt. Als noch geeigneteres Reagens empfiehlt Egerton[1]) α-Naphtylamin mit Sulfanilsäure in essigsaurer Lösung. Hierbei bewirken die Stickoxyde die Bildung eines Azofarbstoffes. Andere bestimmen die bis zur Explosion verstreichende Zeit bei bestimmter Temperatur.

Den rauchlosen Pulvern hat man die verschiedensten Formen gegeben, Blättchen, Körner, Stränge, Röhren, Spiralen, Streifen mit kammartigen Einschnitten (Poudre peigne), welche Formen immer für besondere Schußwaffen bestimmt sind.

Die Zündung dieser Pulver erfolgt nicht immer durch den Strahl eines einfachen Zündhütchens; man benutzt dann eine Beiladung aus Schwarzpulver oder, sehr zweckmäßig, aus einem Gewebe von nicht denitrierter Kunstseide (Chardonnetseide).

Die meisten rauchlosen Pulver erzeugen beim Gebrauch das sog. Mündungsfeuer, eine Flammenerscheinung, die darin ihren Grund hat, daß brennende Teilchen aus der Mündung des Geschützes herausgeschleudert werden. Um diese bei kriegsmäßigem Gebrauch unerwünschte Erscheinung zu verhindern, hat Duttenhofer (D. P. 53296) dem Pulver Natriumbikarbonat zugesetzt. Durch die aus diesem Salze entwickelte Kohlensäure und den Dampf des Kristallwassers wird die Flamme stark gekühlt. Es sind noch manche andere Stoffe, z. B. Ammonsalpeter, Cyanamide, fette Öle, Seifen, zu gleichem Zwecke vorgeschlagen worden.

Auch für Sprengungen im Bergbau ist die Flammenlänge und Flammendauer von großer Wichtigkeit. Dies führt uns zu den Sicherheitssprengstoffen.

1) J. Soc. Chem. Ind. 1913, 331.

8. Sicherheitssprengstoffe.

Im Bergbau, besonders in Kohlengruben, ist die Entwicklung brennbarer Gase, die mit Luft zusammen ein explosives Gemisch geben, überaus gefahrvoll. Die Gase bestehen im wesentlichen aus Methan CH^4. Wenn ein Gemisch von Luft und Methan $9^1/_2$ Vol.-Proz. an letzterem enthält, so ist seine Explosionsfähigkeit am stärksten. Die Explosion pflanzt sich nicht mehr von selbst fort, wenn der Methangehalt unter 5 oder über 14 Proz. beträgt. Verläßlich sind diese Grenzzahlen aber nicht, besonders dann nicht, wenn auch Kohlenstaub vorhanden ist. Ja, Kohlenstaub allein, ohne Methanbeimengung, bildet mit Luft ein explosibles Gemisch.

Solche als Schlagwetter bezeichnete Gasgemische werden von Schwarzpulver sowie von Dynamit bei Sprengungen leicht entzündet und verursachen dann oft schreckliche Katastrophen. Der über der Schußladung im Sprengloch angebrachte Besatz vermindert zwar die Gefahr bis zu einem gewissen Grade, besonders bei brisanten Sprengstoffen wie Dynamit, da hier die Explosion unter der Hülle des Besatzes so schnell verläuft, daß die Zündung der Schlagwetter erschwert wird. Volle Sicherheit gibt aber der Besatz keineswegs. Die bekannte Davysche Sicherheitslampe ist neuerdings vervollkommnet, auch sind manche Apparate zur Schlagwetteranzeige hergestellt worden.

In je größere Tiefen der Kohlenbergbau gelangt, um so mehr treten Schlagwetter auf, um so dringender wird das Verlangen nach Sprengmitteln, welche Sicherheit gegen diese Gefahr gewähren. Man hat versucht, die Explosivstoffe überhaupt zu vermeiden und das Absprengen durch mechanisch oder treibend wirkende Mittel zu bewirken.

Hierher gehören die vielfach versuchten Kalkpatronen. Frisch gebrannter Kalk, unter hohem Druck zu Patronen gepreßt, kann durch Aufnahme von Wasser sein Volumen um das $2^1/_2$- bis $5^1/_2$fache vermehren. Durch die Bildung von Kalkhydrat wird sehr viel Wärme frei, so daß ein Teil des Wassers verdampft und überhitzter Wasserdampf entsteht. Bei sorgfältiger Anordnung kann dadurch im Bohrloch ein Druck von etwa 500 kg/qcm erreicht werden. — Auch Patronen aus Zinkstaub, auf welchen Schwefelsäure zur Einwirkung kommt, so daß sich Wasserstoffgas entwickelt, sind vorgeschlagen worden. Diese und manche andere Mittel haben indessen die Explosivstoffe nicht verdrängen können, da ihre Wirkung zu unsicher ist, besonders nicht plötzlich genug eintritt.

Man hat ferner die Sicherheit gegen Schlagwetter und Kohlenstaub dadurch zu erhöhen gesucht, daß man als Besatz über der Ladung des Bohrlochs eine Wasserpatrone oder mit Wasser getränkte Stoffe (Moos, Sand, Kieselgur) oder kristallwasserreiche Salze, wie Soda, angebracht oder die Patrone mit Feuchtigkeit umgeben hat. Besonders gegen Kohlenstaub erzeugt man in den Kohlengruben mit Hilfe von brausenartigen Vorrichtungen Wasserregen und Wasserschleier. Mehr bewährt haben sich Verfahren, nach welchen die Sprengstoffe selber so zusammengesetzt werden, daß bei ihrer Explosion Gase entwickelt werden, welche Höhe und Temperatur der Flamme stark herabsetzen.

Die Entzündungstemperatur von Schlagwettern liegt nach Versuchen von Mallard und Le Chatelier[1]) bei etwa 650°. Eine französische Kommission hat die Explosionstemperaturen vieler Sprengstoffe auf rechnerischem Wege festgestellt. Bei Versuchen mit Patronen von 50 g Gewicht, die in einem Schlagwettergemisch zur Explosion gebracht wurden, zeigte sich dann, daß brisante Sprengstoffe mit einer rechnungsmäßigen Explosionstemperatur unter 2200° die Schlagwetter nicht mehr zündeten, also erst bei einer weit über 650° liegenden Temperatur gefahrvoll sind. Diese Tatsache findet ihre Erklärung darin, daß die plötzlich und unter hohem Druck entstehenden Explosionsgase sich durch ihre Ausdehnung und Arbeitsleistung sofort sehr stark abkühlen.

Indessen ist die Temperatur von 2200° nicht als Entzündungsgrenze anzusehen. Zahlreiche, in den noch zu beschreibenden Versuchsstrecken angestellte Versuche haben gezeigt, daß noch andere Faktoren in Betracht kommen. Vor allem haben diese Versuche gelehrt, daß eine absolute Sicherheit der Sprengstoffe überhaupt nicht vorhanden ist. Wenn genügend große Gewichtsmengen der Sprengstoffe zur Explosion gebracht werden, so tritt immer Entzündung der Schlagwetter ein.

Ferner hat sich gezeigt, daß die Explosionstemperaturen der Sprengstoffe nicht im umgekehrten Verhältnisse zu ihrer Sicherheit stehen. Bei gleichen Explosionstemperaturen sind Mischungen von Ammonnitrat und Nitroglyzerin sehr unsicher, Mischungen von Ammonnitrat mit nicht explodierenden Kohlenstoffträgern, wie Harz, Naphthalin u. dgl., sind viel sicherer, und am sichersten die sog. Karbonitmischungen aus Kali-(Natron)salpeter, Mehl und Nitroglyzerin.[2])

1) Annales des mines VIII. sér. vol. 14.
2) Vgl. hierüber Aufsätze von Heise in Glückauf 1898 u. 1899.

Einen großen Einfluß übt die Detonationsgeschwindigkeit des Sprengstoffs aus. Durch die momentane Explosion muß eine starke Verdichtung der umgebenden Atmosphäre eintreten. Da bei der Explosion des Sprengstoffs im Bohrloch Drucke von 6000 bis 8000 Atmosphären auftreten, so wird die umgebende Luft leicht bis auf 100 Atm. zusammengepreßt werden können. Bei solchen Druckgrößen wird so viel Wärme entwickelt, daß diese allein für sich genügt, um vorhandene Schlagwetter zur Entzündung zu bringen. Nach ausgezeichneten Versuchen von Bichel[1]) ist die Schlagwettersicherheit der Sprengstoffe um so größer, je geringer die Detonationsgeschwindigkeit, der erzeugte Gasdruck, die erzielte Bleiblockausbauchung (s. S. 45), die Menge der entwickelten Kalorien, die Flammenlänge und die Flammendauer sind. Dabei darf keine dieser Erscheinungen eine gewisse obere Grenze überschreiten, da in diesem Fall ein Ausgleich durch die übrigen günstiger liegenden Eigenschaften nicht mehr eintritt. So ist z. B. das Schwarzpulver nur wegen seiner langen Flammendauer ein überaus unsicherer Sprengstoff, obgleich alle übrigen Wirkungen die eines guten Sicherheitssprengstoffes sind.

Sehr wesentlich sind natürlich auch die Temperatur und die Zusammensetzung der Nachschwaden. Enthalten die Explosionsgase freien Sauerstoff, so muß dieser im Zustande höchster Erhitzung die Entzündung und Verbrennung vorhandener Schlagwetter und Kohlenstaubes bewirken. Enthalten sie umgekehrt brennbare Gase, so werden sich diese in der Grubenluft entzünden und dadurch Explosion der Wetter herbeiführen.

Zur Prüfung auf Schlagwettersicherheit, deren Größe theoretisch noch nicht zu bestimmen ist, dienen die sog. Versuchsstrecken (Fig. 8). Eine solche besteht aus einem horizontalen etwa 30 m langen eisernen Zylinder von etwa 1,5 m Durchmesser, welcher am einen Ende offen, am anderen durch einen starken Mauerklotz abgeschlossen ist; er bildet die Nachahmung eines Grubenstollens. Am geschlossenen Ende befindet sich die durch Papierwände abgeschlossene Explosionskammer, in welcher ein explosibles Gasgemisch erzeugt wird. Hierzu benutzt man natürliches Grubengas oder, wie es in England meistens geschieht, eine Mischung von Leuchtgas (16 bis 24 Vol.-Proz.) und Luft, welche empfindlicher ist als Grubengas, oder auch von Petroläther (2,8 Vol.-Proz.) mit Luft. Oder, was sich vielleicht am meisten emp-

1) Methoden und Apparate zur Prüfung von Sprengstoffen, Berlin 1907.

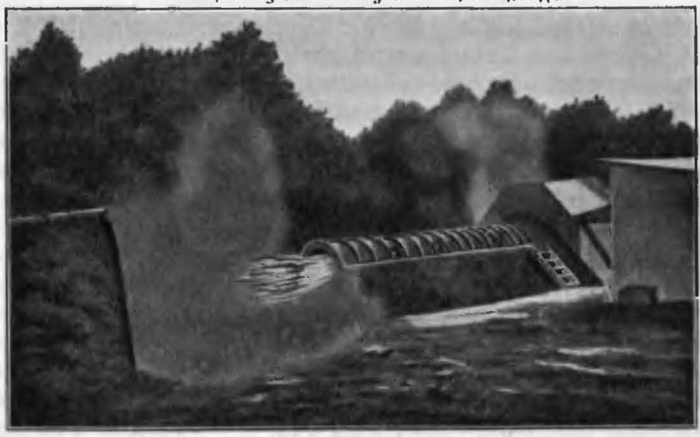


Fig. 8.

fiehlt, man stellt künstliches Methan her und mischt dies (9 bis 9,5 Vol.-Proz.) mit Luft. Die Herstellung des Methangases durch Einwirkung von Wasser auf Aluminiumkarbid ist bequem, doch ist dabei zu beachten, daß letzteres häufig fein verteiltes Aluminium enthält und dann auch mehr oder weniger Wasserstoff entwickelt (der durch Überleiten über Palladiumasbest zu entfernen ist). An der oberen Seite der Kammer ist eine Mahlvorrichtung angebracht, durch welche Kohlenstaub in die Kammer hineinbefördert werden kann.

Vor der Kammer befindet sich in dem Mauerabschluß ein Stahlmörser (von 500 mm Durchmesser), aus welchem die Ladung in das Schlagwetter- und Kohlenstaubgemisch abgefeuert wird oder, wie es meistens geschieht, einmal in dieses, einmal in Schlagwetter allein. Die Sprengstoffpatronen haben den Durchmesser von 35 mm, das Bohrloch des Mörsers hat eine Weite von 55 mm, eine Tiefe von 500 bis 600 mm. Die Patronen werden lose in das Bohrloch geladen, die oberste hat die zündende Sprengkapsel. Man beginnt die Schießversuche mit einer mittelstarken Ladung von etwa 300 g. Erfolgt keine Zündung des Schlagwettergemisches, so wird die Ladungsmenge um 50 g erhöht, bis Zündung eintritt, anderenfalls wird sie ebenso vermindert, bis keine Zündung stattfindet. Die Sicherheit wird durch diejenige höchste Ladungsmenge ausgedrückt, bei welcher der Sprengstoff unter fünf Schüssen keine Explosion bewirkt. Die Ladung wird ohne

Besatz abgefeuert. Dieser Umstand ist eine erschwerende Bedingung, da in der Grube immer ein Besatz auf die Ladung kommt. Dagegen kommt in Betracht, daß die Wände des Stahlmörsers Wärme absorbieren, und das Mörserbohrloch weiter ist als das Bohrloch in der Grube. Häufig sind an den Versuchsstrecken noch weitere Kohlenstaubaufwirbelungsvorrichtungen sowie Fenster in Zwischenräumen angebracht, um den Beginn und das Ende der Flammenerscheinung beobachten zu können.

Die Ergebnisse in den Versuchsstrecken sind nicht durchaus zuverlässig. Es findet in diesen nur eine summarische Prüfung, nicht eine solche der einzelnen, für die Zündfähigkeit zu berücksichtigenden Eigenschaften der Sprengstoffe statt. Auch sind die Verhältnisse in der Grube, an sich wechselnd, sehr verschieden von denen in dem Prüfungsstollen. Besonders hat sich gezeigt, daß der Querschnitt des Stollens die Zündsicherheit beeinflußt. Je geringer dieser ist, um so mehr nimmt auch die Menge der zündenden Grenzladung ab.

Ein zuverlässigeres Verfahren ist die photographische Aufnahme der Explosionsflamme; es ist zuerst von Siersch[1]) ausgeführt und besonders von W. Will[2]) neuerdings vervollkommnet worden. Bei der von letzterem angegebenen Anordnung werden zugleich zwei photographische Bilder erzeugt, von denen das eine, wie gewöhnlich, die Form der Explosionsflamme wiedergibt, das andere ein Maß für die Flammendauer bildet.

Etwa 10 g Sprengstoff werden aus einem kleinen Stahlmörser mittelst Sprengkapsel in einem dunkeln Raum abgeschossen. Etwa 1 m vom Mörser entfernt steht der Apparat zur Messung der Flammendauer. In diesem dreht sich hinter einer mit kreisförmiger Teilung versehenen Glasscheibe mit regelbarer Geschwindigkeit eine Aluminiumscheibe mit einer Geschwindigkeit von 1000 bis 5500 m pro Minute. Diese ist in der Höhe der Kreisteilung mit Ausschnitten versehen, so daß bei 1000 m/Min. ein Teilstrich und Zwischenraum von 4 mm = 0,00024 Sek. ist. Hinter der Aluminiumscheibe befindet sich in einer Kassette der ringförmige photographische Film. Das Licht der Explosionsflamme bildet nun auf diesem eine Reihe von Bildern der Ausschnitte in Form eines mit Teilstrichen versehenen Lichtstreifens, dessen Länge der Flammendauer entspricht. Seitwärts des Mörsers

1) Österr. Z. f. Berg- u. Hüttenwesen, 1896, 1.
2) Z. Schieß- u. Sprengst.-Wesen 1909, 323.

steht der photographische Apparat, der das Flammenbild vor einem Maßstab gibt.

Die Bilder (Fig. 9—11) zeigen oft nicht nur eine, sondern zwei zeitlich und räumlich voneinander mehr oder weniger getrennte Explosionsflammen. Dies hat seine Ursache in der Beschaffenheit der Ex-

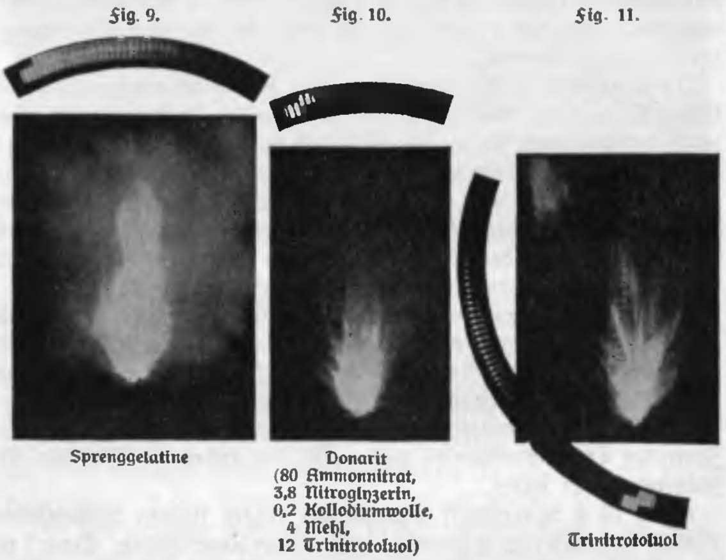


Fig. 9. Sprenggelatine

Fig. 10. Donarit (80 Ammonnitrat, 3,8 Nitroglyzerin, 0,2 Kollodiumwolle, 4 Mehl, 12 Trinitrotoluol)

Fig. 11. Trinitrotoluol

plosionsgase, die nach ihrer Vermischung mit Luft eine zweite Verbrennung hervorrufen können (s. S. 103). Nach General Heß kann auch die Energie des Explosionsstoßes die umgebende Luft zum Glühen bringen.

Sprengstoffe, deren Flammenbilder von großer Ausdehnung und Zeitdauer sind, zeigen sehr geringe Wettersicherheit. Hierher gehört vor allem Schwarzpulver (Zeitdauer pro 10 g: 0,25 Sek.), ferner Nitroglyzerin, Gurdynamit, Sprenggelatine (Flammendauer 0,005 bis 0,008 Sek.). Sehr wettersichere Sprengstoffe, besonders die Ammonnitrat enthaltenden, wie Ammonkarbonit, zeigen sehr kurze Flammendauer (bis 0,0002 Sek.). Gefährlich sind die Sprengstoffe mit langdauernder sekundärer Flamme, z. B. Pikrinsäure (0,01 Sek.). Solche Explosionen entzünden leichter Kohlenstaub-Luftgemische als Methan-

Schlagwetter. Die sekundäre Flamme verschwindet, wenn dem Sprengstoff Kochsalz, Natriumbikarbonat oder dgl. beigemengt ist, wodurch die Flammentemperatur herabgesetzt, also die Sicherheit erhöht wird.

Nitroglyzerinhaltige Sprengstoffe, insbesondere Gurdynamit, die mit kristallwasserreichen oder in der Hitze Gase entwickelnden Salzen versetzt sind, bilden die sog. Wetterdynamite. So besteht das englische Wetterdynamit aus 40 Teilen Nitroglyzerin, 45 Ammonoxalat, 15 Natriumnitrat; das Wetterdynamit der Rhein. Dynamitfabrik aus 52 Teilen Nitroglyzerin, 13 Kieselgur, 35 Kristallsoda. Die Sprengkraft dieser Wetterdynamite ist, gegenüber reinem Dynamit, erheblich vermindert, ohne daß die Wettersicherheit einen besonders hohen Grad erreicht. Sie werden nicht mehr viel verwendet.

Besser bewährt sind die wettersicheren Gelatinedynamite, bei welchen statt Gurdynamit Sprenggelatine zur Verwendung kommt. Viel gebraucht ist z. B. die 12proz. Grisoutine (grisou = Schlagwetter) aus 12 Teilen Sprenggelatine (11,75 Proz. Nitroglyzerin und 0,25 Kollodiumwolle) und 88 Ammonsalpeter; die 30proz. Grisoutine (29,4 Nitroglyzerin, 0,6 Proz. Kollodiumwolle, 70 Proz. Ammonnitrat); ferner Gomme de sûreté (25 Proz. Nitroglyzerin, 1 Proz. Kollodiumwolle, 64 Proz. Ammonnitrat, 10 Proz. Kaliumnitrat). Für die Mischung 20 Proz. Gurdynamit und 80 Proz. Ammonsalpeter z. B. wird angegeben: $t = 1468^\circ$; $f = 6208$ kg; $\alpha = 0{,}944$ l; Explosionsdruck = 5940 kg/qcm.

Statt Sprenggelatine zu benutzen, kann man das Nitroglyzerin mit Hilfe von Mehlarten, auch von Leim, in den plastischen Zustand bringen. Derartige mit sauerstoffreichen Zumischsalzen (Salpeter) versetzte Sprengstoffe werden insbesondere als Karbonite bezeichnet. Das Kohlenkarbonit (der Karbonitfabrik zu Schlebusch) besteht aus 25 Proz. Sprengöl, 34 Kalisalpeter, 39,5 Mehl (mit 2,5 Proz. Wasser), 1 Barytsalpeter, 0,5 Natriumkarbonat.

Als Zersetzungsgleichung wird angegeben[1]):

$$144\,C^6H^{10}N^6O^{18} + 880\,KNO^3 + 596\,C^6H^{10}O^5 + 363\,H^2O + 10\,Ba(NO^3)^2 + 12\,Na^2CO^3$$
$$= 1648\,CO^2 + 2342\,CO + 1647\,H^2O + 2416\,H^2 + 877\,N^2 + 440\,K^2CO^3 + 10\,BaCO^3 + 12\,Na^2CO^3,$$

woraus sich ergibt:

1) Heise, Sprengstoffe, S. 112.

$V_0 = 763$ l A $= 266900$ mkg
$t = 1845^0$ $f = 6115$ kg
$Q = 628$ Kal. $\alpha = 0{,}763$ l
 $L = 1{,}15$

Wie man sieht, enthalten die Explosionsschwaden Kohlenoxyd, was als ein Nachteil anzusehen ist.

Die Schlagwettersicherheit der Karbonite ist sehr hoch, ziemlich gering dagegen die Handhabungssicherheit wegen ihrer Empfindlichkeit gegen mechanische Einwirkungen; auch kann das Sprengöl darin bei Temperaturen unter 8° gefrieren.

Die Arbeitsleistung dieser Sprengstoffe wird erhöht, wenn man statt Kali-(Natron-)salpeter Ammonnitrat verwendet. Zu diesen viel gebrauchten wettersicheren Ammongelatinedynamiten gehören außer den schon angegebenen zwei Sprengstoffe der Westf.-Anh. Sprengst.-Akt.-Ges. von folgender Zusammensetzung:

	Wettersicheres Gel. Dynamit I	Wettersicheres Gel. Dynamit II
Gelatiniertes Nitroglyzerin	41 Proz.	30 Proz.
Ammonnitrat	27 "	32 "
Kaliumnitrat	4 "	6 "
Stearinsaure Tonerde	12,5 "	10 "
Roggenmehl	10 "	17 "
Holzmehl	2 "	2 "
Flüssiges Paraffin	3,5 "	3 "

Von Nr. I geben 400 g, von Nr. II 500 g noch keine Zündung in Kohlenstaub und 9 proz. Schlagwetter. Die Brisanz ist bei Nr. I etwas stärker als bei Nr. II (290 bzw. 240 ccm Ausbauchung im Trauzlzylinder).

Das Gelatinekarbonit der Karbonitfabrik Schlebusch besteht aus 25,3 Proz. Sprengöl, 0,7 Kollodiumwolle, 6,9 Gelatine (aus 1 Tl. Leim und 3,5 bis 7 Tln. wasserfreiem Glyzerin hergestellt), 25,6 Chlornatrium, 41,5 Ammonsalpeter. Die Wettersicherheit ist 500 g. Die Gegenwart des Kochsalzes trägt zur Erhöhung der Wettersicherheit bei. Ebenso sicher machend wirkt ein Zusatz von Chlorammonium.

Aus den angegebenen Beispielen geht hervor, daß das Ammonnitrat ein ausgezeichnet sicher machender Stoff ist. Seine Zersetzungswärme ist außerordentlich niedrig, Flammendauer und Flammenlänge werden dadurch verringert, und die Explosionstemperatur wird herabgesetzt.

Das Ammonnitrat ist selber ein (vollständig vergasender) Explosivstoff. Für die Zersetzungsgleichung $NH^4NO^3 = N^2 + 2H^2O + O$ ergeben sich:

$V_0 = 976$ l $Q = 381$ Kal. $f = 5196$ mkg
$t = 1134^0$ $A = 161925$ mkg

In den Explosionsgasen ist freier Sauerstoff enthalten. Man wird daher die an sich geringe Arbeitsleistung des Ammonsalpeters durch Zugabe eines der Menge freien Sauerstoffs entsprechenden Kohlenstoffträgers vergrößern können. Eine weitere Erhöhung der Explosionsfähigkeit und Arbeitsleistung erzielt man durch geringen Zusatz anderer Sprengstoffe, wie Nitroglyzerin, Schießbaumwolle, Trinitrotoluol, Dinitrobenzol u. dgl. m. Nach diesem Prinzip werden die Ammonsalpetersprengstoffe hergestellt, die in unserer Zeit eine sehr große Bedeutung erlangt haben. Sie sind gegen Stoß und Schlag unempfindlich und können auf der Eisenbahn als Stückgut transportiert werden. Durch eine Flamme werden sie kaum entzündet; in Berührung mit Flammen oder Funken tritt Explosion nicht ein. Sie gefrieren nicht, wenn sie kein Nitroglyzerin enthalten. Diesen guten Eigenschaften stehen gewisse Nachteile gegenüber. Sie bedürfen sehr starker und deshalb teurer Sprengkapseln zur Explosion. Diese ist nicht immer vollständig; man steigert deshalb die Empfindlichkeit durch Hinzufügung von etwas Nitroglyzerin. Am unangenehmsten ist die große Hygroskopizität des Ammonnitrats. Die Patronen erhalten allerdings einen Überzug von Paraffin; dennoch empfiehlt es sich nicht, sie lange in feuchten Gruben lagern zu lassen. Für die vollkommen trocknen Kalisalzbergwerke kommt dies nicht in Betracht.

Beispiele aus dieser überaus zahlreichen Sprengstoffklasse sind außer den schon erwähnten Sicherheitssprengstoffen die folgenden:

Der Westfalit für Gestein der Westf.-Anh. Akt.-Ges. besteht aus 95 Proz. Ammonnitrat und 5 Proz. Harz. Im Westfalit für Kohle sind 4 Proz. Ammonnitrat durch Kaliumnitrat ersetzt. Die feinpulverigen Stoffe sind sehr hygroskopisch. Die Patronenhülsen werden deshalb paraffiniert. Oder, da die Schlagwettersicherheit durch paraffiniertes Papier etwas herabgesetzt wird, man benutzt sog. Beutelpatronen. Bei diesen ist die mit gewöhnlichem Papier versehene Patrone in eine äußere Hülse aus paraffiniertem Papier gebracht, die beim Lagern der Patronen schützend wirkt, vor dem Besetzen des Bohrloches aber entfernt wird.

Vom Westfalit für Kohle geben 450 g noch keine Zündung in Kohlenstaub und Schlagwetter. Seine Zersetzungsgleichung ist:

$$687 NH^4 \cdot NO^3 + 24 KNO^3 + 10 C^{20}H^{30}O^2$$
$$= 188 CO^2 + 1524 H^2O + 108 O^2 + 699 N^2 + 12 K^2CO^3.$$

Dies ergibt:

$V_0 = 930$ l A = 318325 mkg L = 0,85
t = 1806° f = 7316 kg
Q = 749 Kal. $\alpha = 0{,}930$ l

Der Neu-Westfalit enthält 70,3 Proz. Ammonnitrat, 1,98 Proz. Baumwollsaatmehl, 10,89 Proz. Dinitrotoluol, 16,83 Proz. Alkalichlorid. Der Sprengstoff ist noch sicher in Patronen von 541 g. Hier ist durch Zusatz eines Nitrokörpers, des Dinitrotoluols, die Empfindlichkeit und Zündfähigkeit erhöht worden.

Die Karbonitfabrik zu Schlebusch verwendet in gleichem Sinne Trinitrotoluol. Bei anderen wird die Zündfähigkeit durch Zusatz von Nitroglyzerin gesteigert. Diese Sprengstoffe sind folgendermaßen zusammengesetzt:

	Ammonkarbonit	Ammonkarbonit I	Donarit	Thunderite (für England)
Ammonnitrat	82 Proz.	80,5 Proz.	80,0 Proz.	92,0 Proz.
Kaliumnitrat	10 „	5,0 „	—	—
Sprengöl	3,8 „	3,8 „	3,8 „	—
Kollodiumwolle	0,2 „	0,2 „	0,2 „	—
Mehl	4,0 „	4,4 „	4,0 „	4,0 „
Trinitrotoluol	—	—	12,0 „	4,0 „
Kohlenstaub	—	6,0 „	—	—

Die Fabrikation erfolgt so (D. P. 129381), daß feingepulverter Ammonsalpeter, Trinitrotoluol und Mehl auf tellerförmigen, mit Dampf auf etwa 80° erwärmten Mischpfannen unter Anfeuchtung zur Verkleisterung des Stärkemehls innig bis zur Trockenheit verrührt werden. Hierbei soll der Ammonsalpeter durch den entstehenden Kleister umhüllt werden, so daß seine Hygroskopizität vermindert wird. Dem trockenen Pulver wird in einer besonderen Mischmaschine das Nitroglyzerin zugesetzt.

Über die Ammonkarbonite und Donarit hat Bichel[1]) nachstehende Daten ermittelt:

1) Glückauf 1904, 1043.

	Ammonkarbonit	Ammonkarbonit I	Donarit
Normalausbauchung im Bleiblock	355 cbcm	260 cbcm	450 cbcm
Kalorien pro 1 kg	890	690	836
Schwadenanalyse, Proz.	22,81 CO^2 + 29,16 N + 1,71 O + 39,83 N^2O + 6,49 CO^2	12,3 CO^2 + 31,7 N + 10,4 O + 38,3 H^2O + 7,3 K^2CO^3	29,7 CO^2 + 0,6 CO + 35,8 N + 33,9 H^2O
Berechnete Temp.	2078°	1648°	2066°
Grenzgewicht (g), welches Schlagwetter noch nicht entzündet	300 g	500 g	130 g (nicht sicher)

9. Verschiedene Sprengstoffe.

a) Aluminiumsprengstoffe.

Das Aluminium zeigt eine außerordentlich große Oxydationswärme. Die Reaktion $Al^2 + 3O = Al^2O^3$ entwickelt 385,6 Kal., d. h. 54 g Aluminium liefern bei der Verbrennung zu Aluminiumoxyd eine Menge Wärme, welche die Temperatur von 385,6 kg Wasser um 1° C zu erhöhen vermag. Von dieser Wärmeentwicklung, welche die Oxydationswärme der meisten andern Metalle übertrifft, machte zuerst Hans Goldschmidt technischen Gebrauch. Die große Oxydationswärme kann vorteilhaft zur Reduktion der Oxyde anderer Metalle ausgenutzt werden. So gewinnt man mit Leichtigkeit das früher so schwer zugängliche Chrommetall aus Chromoxyd: $Cr^2O^3 + 2Al = 2Cr + Al^2O^3$.

Die Tonerde wird dabei in der Form des kristallinen Korunds erhalten, welcher wegen seiner Härte ein vorzügliches Schleifmittel ist. Die Reaktion des Gemisches von Metalloxyd und Aluminiumpulver wird durch Initialzündung mittels einer sog. Zündkirsche hervorgerufen. Dies ist eine kleine, durch Klebstoff zusammengehaltene Kugel aus Aluminiumpulver und Bariumsuperoxyd, in welche als Zündmittel ein Streifen Magnesium eingebettet ist.

Von der großen, bei diesen Reaktionen entwickelten Wärme wird im besonderen ein ausgedehnter Gebrauch gemacht zum Anlöten und Anschweißen von Metallen, von Stahlschienen z. B. Ein Gemisch aus einem billigen Metalloxyd und der äquivalenten Menge Aluminium, welches meist noch einen Zuschlag von Sand oder dgl. enthält, wird mittels einer Zündkirsche zur Reaktion an den betreffenden Me-

tallteilen gebracht, die dadurch leicht bis auf Weißglut erhitzt werden. Solche Gemische, die als Wärmeakkumulatoren anzusehen sind, deren Wärme an beliebiger Stelle freigemacht werden kann, werden Thermite genannt. Statt von Metalloxyden kann der zur Bildung von Al^2O^3 erforderliche Sauerstoff auch von sauerstoffhaltigen Salzen geliefert werden.

Es lag nahe, diese enorme Wärmeentwicklung auch der Sprengstofftechnik dienstbar zu machen. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Thermite selber keine Sprengstoffe darstellen, da bei ihrer Reaktion keine Gasentwicklung stattfindet. Ein Zusatz von Thermit zu einem Sprengstoffgemisch kann aber die Temperatur der Explosionsgase und damit ihre Kraftäußerung bedeutend steigern. Dasselbe gilt für einen Zusatz von Aluminium, falls genügender Sauerstoff zu seiner Oxydation in dem Sprenggemisch vorhanden ist.

Goldschmidt selber hat in dieser Richtung Versuche angestellt, wie aus einem belgischen Patent (127538) zu schließen ist.[1]) Die praktischen Erfolge waren aber nicht zufriedenstellend.

Dagegen ist ein Gemisch von Ammonnitrat und Aluminiumpulver von großer Bedeutung als Sprengstoff geworden. Solche, als Ammonal bezeichnete Sprengstoffe sind im D. P. 172327, 1900, von Jos. Führer beschrieben. Schon oben ist angegeben, daß Ammonnitrat selber bei geeigneter Zersetzung als Sprengstoff wirken kann. Diese plötzliche Zersetzung kann durch Aluminiumpulver bewirkt werden. Man könnte daraus schließen, daß die Herstellung eines solchen Sprengstoffs zu dem erwähnten Goldschmidtschen Verfahren gehört, indem ein Sprengstoff (Ammonnitrat) mit einem Thermit (äquivalente Mengen von Ammonnitrat und Aluminium) vermischt wird. Allein man hat es hier mit keiner Thermitwirkung zu tun. Ein molekulares Gemisch $2Al + 3NH^4 \cdot NO^3$ (d. h. 18,4 Proz. Aluminium + 81,6 Proz. Ammonnitrat) ist kein Thermit. Es kann nicht in seiner ganzen Masse durch eine Zündkirsche zur Umsetzung gebracht werden, weil die Zersetzungstemperatur des Ammonnitrats erheblich unterhalb derjenigen liegt, bei welcher die Oxydation des Aluminiums eintritt. Die explosive Zersetzung des Ammonals kann nicht durch eine Zündung mittels Zündkirsche, sondern nur mittels starker Knallquecksilberzündung bewirkt werden.

1) Recueil Belge des Brevets 1897, S. 487; s. ferner Franz. Pat. 265193 und Goldschmidts Abhandlungen in Ztschr. f. Elektrochemie 1897/98.

Das Ammonal ist aus 72 Proz. Ammonnitrat, 25 Proz. Aluminium und 3 Proz. Kohle zusammengesetzt. Es ist ein außerordentlich starker Sprengstoff. Versuche, die in Felixdorf in Österreich ausgeführt worden sind (Brisanzmessung durch Stauchproben) haben gezeigt, daß 28 g Ammonal 47 g Gelatinedynamit (mit 65 Proz. Nitroglyzerin) entsprechen. Als Granatfüllung ist Ammonal von größter Außenwirkung und Durchschlagskraft und übertrifft in dieser Beziehung sowohl Dynamon (86 Ammonnitrat + 14 Kohle) als auch Ekrasit (Ammoniumkresy at) und geschmolzene Pikrinsäure bei weitem.[1]) Zur Füllung von Brisanzgranaten wird in Österreich ein Ammonal von etwa folgender Zusammensetzung verwendet: 47 Proz. Ammonnitrat, 1 Kohle, 30 Trinitrotoluol, 22 Aluminium. Die unter hohem Druck gepreßten Sprengkörper werden noch in geschmolzenes Trinitrotoluol getaucht und dann plötzlich abgekühlt (Brit. P. 4699/1904).

Ein Zusatz von Aluminiumpulver zu Sprengpulver ist auch schon von den Köln-Rottweiler Pulverfabriken seit 1902 gemacht worden. Ihre Anagon-Sprengpulver haben die Zusammensetzung:

	Für Kohle	Für Gestein
Ammonsalpeter	78,5 Proz.	84,5 Proz.
Kalisalpeter	17,5 „	1,5 „
Verharztes Leinöl	2,5 „	—
Holzkohle	—	8,0 „
Aluminium	1,0 „	5,5 „
Barytsalpeter	0,5 „	0,5 „

Durch die Ausnutzung der Wasserkräfte und durch die Vervollkommnung der elektrischen Öfen ist die Gewinnung des Aluminiums so verbilligt worden, daß der Preis seiner Verwendung zu Sprengstoffen nicht hindernd im Wege steht. Auch die erforderliche feine Zerkleinerung zu sog. Aluminiumbrokat von unter 0,5 mm Korngröße — das früher bekannte grießförmige Aluminium ist nicht brauchbar — wird ohne Schwierigkeit in Stampfvorrichtungen ausgeführt.

Ein Nachteil ist es, daß das feine Aluminiumpulver sich beim Lagern allmählich oxydiert, wodurch nicht nur seine Wirkung bei Verwendung des Sprengstoffes beeinträchtigt wird, sondern auch so viel Wärme entwickelt werden kann, daß die Gefahr vorzeitiger explosiver Zer-

1) Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengwesen 1906, 26.

setzung gegeben ist. Eine in Österreich vorgekommene Explosion eines Ammonallagers scheint auf diese Ursache zurückzuführen zu sein. Die Möglichkeit, eine vorzeitige Oxydation zu verhindern, ist aber nicht ausgeschlossen. Nach D. P. 198704 von Claessen werden Zink-Aluminiumlegierungen an Stelle von Aluminium verwendet, wodurch die Haltbarkeit der Sprengstoffgemische vielleicht erhöht wird.

Auch Ferrosilizium hat man zur Erhöhung der Brisanz vorgeschlagen; so wird im Ver. St. P. 850268 von Sparre ein Sprengstoff aus 74 Proz. Ammonnitrat, 6 Proz. Nitrozellulose, 6 Proz. Trinitrotoluol, 2 Proz. Kerosin und 12 Proz. Ferrosilizium angegeben. Das schwedische Patent 23947/1906 von H. Wessel beschreibt einen Sprengstoff aus 50—80 Ammonnitrat, 5—20 Ferrosilizium, 5—25 Nitrozellulose, 0—10 Kohle, 0—8 Ammoniumchlorid oder Ammoniumoxalat.

b) Pikrinsäure.

Das Trinitrophenol $C^6H^2(NO^2)^3 \cdot OH$ (wo $3NO^2 = 2:4:6$) wurde schon Ende des 18. Jahrhunderts durch Einwirkung von Salpetersäure auf Indigo, auf Seide (Welter's Bitter), auf Aloe usw. erhalten. Seine Darstellung aus Phenol zeigte zuerst Laurent im Jahre 1843. Dumas gab dem sehr bitter schmeckenden Körper den Namen Pikrinsäure.

Zu ihrer Darstellung im großen dient das Phenol, das man zunächst in Phenolsulfosäure umwandelt. Diese tauscht dann beim Nitrieren die Sulfo- leicht gegen die Nitrogruppe aus. Man erhitzt gleiche Mengen Phenol und konzentrierter Schwefelsäure auf 100 bis 120°, bis das Produkt wasserlöslich, d. h. zur Sulfosäure geworden ist. Man nitriert dann die Säure durch Eintragen in 3 Teile Salpetersäure von 1,4 spez. Gew. Nach dem Erkalten erstarrt das Produkt zu einer kristallinischen Masse, die abgeschleudert, mit kaltem Wasser gewaschen und aus heißem Wasser umkristallisiert wird.

Die Pikrinsäure bildet gelbe nadelförmige Kristalle vom Schmelzpunkt 122,5°. Sie ist in kaltem Wasser wenig, in Alkohol, Äther, Benzol leicht löslich. Sie ist ein intensiver gelber Farbstoff für die tierische (stickstoffhaltige) Textilfaser.

Wird die Pikrinsäure vorsichtig über ihren Schmelzpunkt hinaus erhitzt, so sublimiert sie; bei plötzlichem Erhitzen, besonders wenn feste Fremdkörper, z. B. Bleiglätte, zugegen sind, explodiert sie aufs heftigste; ebenso durch eine starke Initialzündung. Turpin machte im

Jahre 1886 zuerst hiervon Gebrauch. Da die Pikrinsäure nicht genug Sauerstoff enthält, um eine vollständige Verbrennung des Kohlenstoffs zu bewirken, so setzte man ihr Sauerstoffträger, wie Salpeter und Kaliumbichromat, zu. Das französische Melinit, welches seiner Zeit (etwa 1886) großes Aufsehen machte, war im wesentlichen ein patroniertes Gemisch von Pikrinsäure und in Äther gelöster Kollodiumwolle. Turpin zeigte dann, daß geschmolzene Pikrinsäure noch stärkere Wirkungen ausübe. Sie muß durch sehr starke Zündhütchen oder durch trockene Schießbaumwolle zur Detonation gebracht werden. Solche geschmolzene Pikrinsäure wird besonders zum Füllen von Granaten verwendet, in die man sie direkt aus dem Schmelzkessel eingießt, worauf man den Zünder einsetzt und erkalten läßt.

Da die Pikrinsäure einen hohen Schmelzpunkt hat (122,5°), so ist die Schmelzoperation nicht ohne Gefahr. Man macht deshalb von der auch sonst häufig beobachteten Tatsache Gebrauch, daß ein Gemisch zweier Stoffe von hohem Schmelzpunkt einen niedrigeren Schmelzpunkt besitzt als die Komponenten. So schmilzt nach Girard[1]) ein Gemisch von gleichen Molekülen Trinitrophenol (Schmelzp. 122°) und Nitronaphthalin (Schmelzp. 61°) bei 49°; ebenso mit Dinitrotoluol (Schmelzp. 71°) bei 47°; ebenso mit Trinitrokresol (Schmelzp. 107°) bei 70°.

Die geschmolzene Pikrinsäure, meistens noch vermischt mit Nitronaphthalin, Dinitrotoluol usw., wird in Frankreich als Melinit, in England als Lyddit, in Japan als Shimose bezeichnet.

Die Zersetzung der Pikrinsäure erfolgt nach der Gleichung:

$$2C^6H^2(NO^2)^3OH = CO^2 + H^2O + 11CO + 2H^2 + 3N^2.$$

Wie man sieht, besteht der Nachschwaden der größten Menge nach aus brennbarem Kohlenoxyd und Wasserstoff. Aus der Gleichung ergibt sich:

$t = 2832°$ $Qp = 873{,}2$ Kal. $A = 372\,856$ mkg $f = 9780{,}6$ kg.

Die bedeutende Detonationsgeschwindigkeit und die damit zusammenhängende dynamische Stoßwirkung ist schon auf S. 95 angegeben.

Es hat sich gezeigt, daß die Pikrinsäure in Berührung mit dem Metall der Geschoßwand pikrinsaure Salze bilden kann. Diese Pikrate sind sehr empfindlich und können daher leicht explosive Zersetzung veranlassen.

1) Brit. Pat. 6045 1905.

Beständiger sind die Alkalisalze der Pikrinsäure. Folgende von Designolle (1861) angegebene Pulvermischungen waren eine Zeitlang in Frankreich in Gebrauch:

	Für Torpedos u. Granaten		Geschützpulver			Gewehrpulver	
			gewöhnl.		für große Geschütze		
Kaliumpikrat	55	50	16,4	9,6	9	28,6	22,9
Salpeter	45	50	74,4	79,7	80	69,0	69,4
Kohle	—	—	8,2	10,7	11	6,4	7,7

Der Zersetzungsgleichung

$$5C^6H^2(NO^2)^3OK + 13KNO^3$$
$$= 9K^2CO^3 + 21CO^2 + 5H^2O + 14N^2$$

entspricht die Wärmeentwicklung (für 1 kg) Q = 1015 Kal. (Wasser flüssig) oder 997 Kal. (Wasser gasförmig). Die Zusammensetzung dieses Gemisches ist ungefähr die von 50 Gewichtstln. Kaliumpikrat und 50 Tln. Kaliumnitrat. Für Geschütz- und Gewehrpulver wird, um die Brisanz zu mildern, ein Teil Pikrat durch Kohle ersetzt.

Ein Gemisch von Pikrat und Kaliumchlorat (von Fontaine vorgeschlagen) hat sich als zu gefährlich erwiesen. Häufiger benutzt worden ist das Ammoniumpikrat im Verein mit einem Sauerstoffträger. Der Zersetzungsgleichung

$$5C^6H^2(NO^2)^3ONH^4 + 16KNO^3$$
$$= 8K^2CO^3 + 22CO^2 + 15H^2O + 36N$$

entspricht Q = 1109 Kal. (Wasser gasförmig).

Mischungen von Ammoniumpikrat mit Barium- bzw. Strontiumnitrat werden in der Kunstfeuerwerkerei zur Erzeugung grüner bzw. roter Feuer benutzt.

Wie die Pikrinsäure wird auch das homologe Trinitrokresol $C^7H^4(NO^2)^3OH$ als Füllung von Sprenggeschossen verwendet, in Frankreich unter dem Namen Kresylit. Das Ammoniumsalz dieses Körpers ist das in der österreichischen Armee verwendete Ekrasit, dessen Wirkung ungefähr die doppelte des Dynamits sein soll.

c) Trinitrotoluol.

In neuerer Zeit hat man, besonders zum Füllen von Granaten, an Stelle von Pikrinsäure vielfach Trinitrotoluol verwendet. Auch

zu Sprengstoffmischungen findet dieser Körper mehr und mehr Anwendung. Es wird in großem Maßstabe das symmetrische Trinitrotoluol $CH^3 \cdot C^6H^2(NO^2)^3$ vom Schmelzpunkt 81° ($CH^3 : 3NO^2 = 1 : 2 : 4 : 6$), am besten in mehreren Nitrierphasen, hergestellt, indem man erst das leicht erhältliche Mononitrotoluol gewinnt, dies mit Salpeterschwefelsäure in der Wärme in Dinitrotoluol überführt und dies in schwefelsaurer Lösung mit starker Salpetersäure weiter nitriert. Das Produkt wird dann aus Alkohol oder besser aus Monoorthonitrotoluol (D. P. 277325), das dann nachher zu weiterem Nitrieren dient, umkristallisiert. Beim Schmelzen zeigt das Trinitrotoluol erhebliche Volumenvermehrung. Es hat dann ein geringeres spezifisches Gewicht, also geringere Kraftkonzentration, als Pikrinsäure. Man hat deshalb Pressen und Zusatz von Dinitrotoluol vorgeschlagen. Bichel empfiehlt im D. P. 185957 und 185958 die Dichte durch Druck von Preßluft auf die geschmolzene Masse zu vermehren. Die Preßwirkung der Druckluft wird durch Kühlen der Gießformen noch verstärkt. Es ist die Dichtigkeit von

geschmolzenem	Trinitrotoluol	1,35	nach	Luftdruck	von	2	Atm.	1,6
"	Pikrinsäure	1,62	"	"	"	2	"	1,67
"	Nitronaphthalin	1,23	"	"	"	2	"	1,32

Nach Rudeloff wird eine Dichte von 1,7 erreicht, wenn man das Trinitrotoluol in der hydraulischen Presse einem Druck von 200 bis 300 Atm. aussetzt. Wichtig ist es, daß Trinitrotoluol nicht, wie es bei Pikrinsäure vorkommen kann, salzartige chemische Verbindungen mit dem Metall der Granatwandung eingeht. Es ist höchst unempfindlich und handhabungssicher, wird aber durch kräftige Sprengkapseln leicht zur Explosion gebracht, wobei sich keine giftigen Gase entwickeln. Die Unempfindlichkeit wird durch Zugabe von 5 Proz. Naphthalin noch gesteigert, ohne daß die Kraftleistung merklich verringert wird.

Das Trinitrotoluol führt im Verkehr verschiedene Bezeichnungen, wie Tolit (Frankreich), Trilit (Spanien), Trinol, Trotyl usw. Durch geeignete Zusätze, wie z. B. flüssiges Dinitrotoluol, kann man es in den plastischen Zustand überführen. Im Plastotyl von Bichel (D. P. 193213) besteht der gelatinierende Zusatz aus Kollodiumwolle, Dinitrotoluol und Terpentin. Nach D. P. 201306 von Rudeloff wird Trinitrotoluol mit beigemengtem Sauerstoffträger (Bleinitrat) durch eine aus Dinitrotoluol und Schießwolle erhaltene Gelatine plastisch gemacht.

Das Trinitrotoluol wird nicht nur in sehr großer Menge zur Ladung

von Granaten, Torpedos und Minen gebraucht, sondern bildet auch einen Bestandteil mannigfacher Kombinationen, auch in Sicherheitssprengstoffen. So besteht z. B. das „Neo-Astralit“ aus 80 Tln. Ammonnitrat, 16 Trinitrotoluol, 3 Kartoffelmehl.

d) Verschiedene Nitrokörper.

Noch viele andere hoch nitrierte organische Körper können begreiflicherweise Sprengwirkungen ausüben. Sehr gute Eigenschaften als brisanter Sprengstoff zeigt das Tetranitranilin $C^6H(NO^2)^4NH^2$ (D. P. 242079 u. 241697 von Flürscheim). Man erhält es durch Weiternitrieren von m-Nitranilin. Die gelben Krystalle haben den Schmelzp. 216° und die hohe Dichte 1,867, löslich in Benzol, Nitrobenzol, Aceton. Es ist sehr stabil und an Explosivkraft den bekannten festen Nitrokörpern überlegen. Zum Füllen von Granaten kann es mit Trinitrotoluol und anderen Sprengstoffen zusammengeschmolzen werden, ist auch als Bestandteil von Ammonsalpetersprengstoffen und für Detonatoren geeignet. Ähnlich gute Eigenschaften besitzt das Tetranitromethylanilin (Tetralit, Tetryl), $C^6H(NO^2)^4 \cdot NHCH^3$, welches hauptsächlich für Initialzündsätze Verwendung findet.

Eine gewisse Bedeutung hat das Hexanitrodiphenylamin $C^6H^2(NO^2)^3 \cdot NH \cdot C^6H^2(NO^2)^3$, dessen Ammoniumsalz ein orange Wollfarbstoff (sog. Aurantia) ist, und welches selber wie Pikrinsäure als brisanter Sprengstoff gebraucht werden kann. Die Karbonit-A.-G. will auch das Hexanitrodiphenylsulfid $[C^6H^2(NO^2)^3]^2S$ verwenden, welches man durch Kochen von Trinitrobenzol (2·4·6) mit Natriumthiosulfat in alkoholischer Lösung erhält, wobei die frei werdende Schwefelsäure durch Magnesiumkarbonat gebunden wird. Durch Oxydation entsteht daraus das Hexanitrosulfobenzid $[C^6H^2(NO^2)^3]^2 \cdot SO^2$. Dieses sowie das Hexanitrodiphenyl, $[C^6H^2(NO^2)^3]^2$, selber sollen in der Sprengstofftechnik verwendet werden (D. P. 269826, 275037, 286736, 286543). Das Hexanitrodiphenyloxyd (Schmelzp. 269°) ist nach D. P. 280053 der Westfäl. Anh. Sprengst.-A.-G. sehr stabil, wenig empfindlich und sprengkräftiger als Pikrinsäure.

Erwähnt seien noch

Tetranitrophenoläther $C^6H^3(NO^2)^2 \cdot O \cdot C^6H^3(NO^2)^2$.

Hexanitrooxanilid $\begin{matrix} CO \cdot NH \cdot C^6H^2(NO^2)^3 \\ CO \cdot NH \cdot C^6H^2(NO^2)^3 \end{matrix}$ (Franz. P. 391106).

Die Westf. Anh. Sprengst.-A.-G. empfiehlt (D. P. 203190) Dinitrodialkyloxamid. Ferner sind vorgeschlagen worden Diazoverbindungen von Nitroderivaten des Diphenylamins (D. P. 290156), Chlorate und Perchlorate organischer Basen, auch des Hydrazins.

Auch Nitroderivate nichtaromatischer Körper hat man in die Sprengstofftechnik einzuführen versucht. Aufmerksamkeit verdient das Hexanitroäthan $C^2(NO^2)^6$ vom Schmelzp. 142°, welches sehr unempfindlich ist (im Gegensatz zu den noch wasserstoffhaltigen Nitrofettkörpern), mit starker Sprengkapsel aber explodiert; es erhöht die ballistische Wirkung der neuen Schießmittel. Für Granatenfüllung wird empfohlen 55 Tle. Trinitrotoluol, 45 Hexanitroäthan. Die Beständigkeit läßt allerdings zu wünschen übrig (D. P. 277594 der Köln-Rottweiler Pulverfabrik; s. auch W. Will in Ber. 47, 961, 1914).

e) Oxyliquit.

Seitdem man imstande ist, auf verhältnismäßig einfache Weise Luft in beliebiger Menge zu verflüssigen und durch Verdunsten des Stickstoffes eine mehr oder weniger sauerstoffreiche Flüssigkeit zu erhalten, hat man auch daran gedacht, solche sauerstoffreichen Flüssigkeiten als Sauerstofflieferer für die Sprengstofftechnik heranzuziehen. In doppelwandigen, zur Abhaltung der strahlenden Wärme versilberten Gefäßen kann man flüssige Luft eine Zeitlang aufbewahren. Bringt man sie mit feinzerteilten Kohlenstoffträgern, z. B. Kohlenstaub oder mit Kieselgur, auch Watte, die mit Petroleum imprägniert ist, zusammen, so kann man auf diese Weise mit Papierhüllen Patronen von „Oxyliquit" machen, die durch Sprengkapseln zu heftigster Explosion gebracht werden. Viel verwendet wird eine Mischung von 60 Tln. Kieselgur und 40 Petroleum, wobei der Sprengkapselfüllung Aluminiumpulver u. dgl. zugesetzt wird (Baldus und Kowatsch, D. P. 282780). Nach W. Schulz[1]) kann eine Mischung von Holzkohlenpulver mit flüssiger Luft von 50 Proz. Sauerstoffgehalt die Wärmemenge von 1200 Kal. auf 1 kg entwickeln. Da die flüssige Luft bei — 191° siedet, so ändert sich im Bohrloche infolge der unvermeidlichen Verdampfung das Mischungsverhältnis der Sprengstoffkomponenten sehr rasch. Diesem Übelstande begegnet das Verfahren von Kowatsch[2]), nach welchem zunächst der Kohlenstoffträger und darauf der Besatz in das Bohrloch gebracht und dann

1) Glückauf 1898, Nr. 17.
2) Soc. Technik, 1913, 3; Z. angew. Ch. 1914, II, 269.

erst die flüssige Luft eingeführt wird. In dieser Form ist das an sich wenig kostspielige Verfahren sehr aussichtsreich, besonders in Zeiten, in denen die übrigen Explosivmittel für kriegerische Zwecke benötigt werden. Man hat übrigens auch schon versucht, flüssige Luft als Geschoßtreibmittel zu verwenden (Z. ang. Ch. 1914, II, 270).

Der Sprengstoff Kohlenstaub + flüssiger Sauerstoff ist ein gutes Beispiel für die Bedeutung der chemischen Reaktion und der damit verbundenen Wärmeentwicklung. Die beiden Systeme

O^2 (flüss.) + C = CO^2 (gasf.) und CO^2 (flüss.) = CO^2 (gasf.)

gleichen sich insofern, als die Volumverhältnisse im Endzustand die gleichen (1 Mol. Kohlensäuregas), im Anfangszustande nahezu die gleichen (1 Mol. Sauerstoff, 1 Mol. Kohlensäure) sind. Wenn aber flüssige Kohlensäure in gasförmige Kohlensäure übergeht, so verbraucht 1 kg dazu bei 0^0 die Wärmemenge von 57,48 Kal. oder das Gramm-Mol. 2,5 Kal., und durch diese große Wärmebindung wird die Verdampfung alsbald zum Stillstand gebracht. Vereinigt sich aber das Molekül Sauerstoff mit Kohlenstoff zu 1 Mol. Kohlensäure, so wird eine Wärmemenge von 97,65 Kal. pro Gramm-Mol. frei. Diese enorme Wärmeentwicklung pflanzt die Reaktion momentan fort, d. h. bewirkt Explosion.

f) Knallquecksilber, Initialzündsätze.

Der explosive Zerfall eines exothermisch sich umsetzenden Körpersystems, seine Auslösung, tritt ein durch den Initialimpuls (S. 38). Die hierzu erforderliche Energie wird am besten durch das sehr sensible und brisante Knallquecksilber $Hg(CNO)^2$ geliefert. Dieser im Jahre 1799 von Howard entdeckte Körper ist nach Liebig (1824) das Salz einer mit der Cyansäure isomeren Säure, der Knallsäure, welche als das dem Kohlenoxyd entsprechende Oxim C:N·OH aufzufassen ist. Es wird durch Behandlung einer Lösung von Quecksilber in Salpetersäure mit Äthylalkohol hergestellt. In lebhafter Reaktion, bei welcher sich Kohlensäure, Essigäther, Stickoxyd und andere Gase entwickeln, scheidet sich das Knallquecksilber in kleinen grauweißen Kristallen ab, die in kaltem Wasser fast unlöslich sind und das spez. Gew. 4,43 haben. Das Trocknen des Knallquecksilbers (unterhalb 40^0) ist eine gefährliche Operation. Ein von Paßburg konstruierter Vakuumapparat soll aber dazu geeignet sein. Es detoniert heftig beim Erhitzen bis auf etwa 186^0, leicht auch durch Schlag oder Reibung. Auch das nasse Präparat kann durch Stoß explodieren, sicher, wenn es

durch eine kleine Menge trockenen Knallquecksilbers gezündet wird. Seine Empfindlichkeit wird erheblich vermindert, wenn es mit Glyzerin, Vaselin, Mineralöl u. dgl. vermischt, „phlegmatisiert" wird. Es wird aber in diesem Zustande durch eine Zündpille von nicht phlegmatisiertem Knallquecksilber zur vollen Explosion gebracht.

Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung

$$C^2N^2O^2Hg = 2CO + Hg + N^2.$$

Demnach $V_0 = 314{,}6\ l$[1] $A = 174772$ mkg
$t = 3453^0$ $f = 4450$ kg
$Q = 411{,}2$ Kal.[1] $\alpha = 0{,}341\ l$

Wegen der hohen Ladedichte und der außerordentlichen Detonationsgeschwindigkeit des Knallquecksilbers ist trotz relativ geringer Wärmeentwicklung die Explosionswirkung überaus heftig. Seine Zersetzung ist so plötzlich, daß es Schwarzpulver, auf welches es gelegt ist, bei der Explosion verstreut, ohne es zu entzünden. Befindet es sich aber in einer noch so schwachen Umhüllung, so tritt Entzündung ein. Je widerstandsfähiger die Hülle ist, um so heftiger ist der Explosionsstoß.

Bei der Explosion im eigenen Volumen, d. h. unter der Dichtigkeit 4,43, gibt das Knallquecksilber theoretisch den Druck von 28750 kg pro Quadratzentimeter. Berthelot und Vieille haben experimentell mittels des Crushers gefunden 27470 kg. Diese Werte übertreffen die aller anderen Sprengstoffe.

Ähnliche Eigenschaften wie das Knallquecksilber zeigen das Knallsilber und Knallgold. Diese Körper sind aber noch empfindlicher als jenes, sie finden keine technische Anwendung.

Bei der Zersetzung des Knallquecksilbers wird der Kohlenstoff nur zu Kohlenoxyd oxydiert. Die vollständige Verbrennung zu Kohlensäure erreicht man durch Zugabe eines Sauerstoffträgers, als welcher meistens Kaliumchlorat benutzt wird. Die Zersetzung

$$3C^2N^2O^2Hg + 2KClO^3 = 6CO^2 + 3Hg + 2KCl + 6N,$$

welcher Q = 663 Kal. (Quecks. gasf.) entspricht, würde ein Gemisch von 77,7 Proz. Knallquecksilber und 22,3 Proz. Kaliumchlorat erfordern; man nimmt gewöhnlich eine Mischung von 85 und 15 Proz., die mit einem Druck von etwa 250 kg pro Quadratzentimeter gepreßt wird, meist noch unter Zusatz von etwas Schwefelantimon.

Die mit Knallquecksilber gefüllten kupfernen Zündhütchen wurden

1) Quecksilber gasförmig.

(etwa 1817) von Jos. Egg, die Einheitspatronen, Geschoß, Pulver und Zündsatz enthaltend, 1829 von Dreyse sowie von Berdan eingeführt.

Verschiedene Sprengstoffe bedürfen zur Explosion verschiedener Mengen Zündmischung. Man fertigt die Zündkapseln, zylindrische Kupferhülsen, die an einem Ende geschlossen sind und die lichte Weite der aufzunehmenden Zündschnur besitzen, in zehn verschiedenen Größen an:

Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Füllung in g	0,3	0,4	0,54	0,65	0,8	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0

Zur Prüfung der Sprengkapseln bedient man sich kleiner Bleizylinder von 100 mm Höhe und 100 mm Durchmesser mit zentraler Bohrung (55 mm tief) von der Größe der zu prüfenden Kapsel und prüft, wie beim Trauzl-Bleiblock, die durch die Explosion entstandene Ausbauchung. Die Sprengkapsel Nr. 8 soll eine Ausbauchung von 28 bis 30 ccm ergeben.

Noch gebräuchlicher ist es, die Sprengkapsel einfach auf eine quadratische Bleiplatte zu stellen. Die in die Kapsel eingeführte Zündschnur wird durch einen Bügel geführt und gehalten. Bei der Zündung schlägt die Kapsel eine Vertiefung in die Bleiplatte und bringt auf dieser noch weitere charakteristische Merkmale hervor.

Die folgenden Abbildungen nach photographischen Aufnahmen (Fig. 12) zeigen in den beiden ersten Darstellungen der oberen Reihe die Wirkung guter Sprengkapseln. Von der eingeschlagenen Vertiefung verläuft eine gleichmäßige radiale Strahlung auf der Bleioberfläche. Dies ist die Folge davon, daß die Kupferhülse durch das Knallquecksilber zu staubförmig feinen Teilchen zerrissen und über die Bleifläche hinweggeschleudert ist. Andere Bilder zeigen gröbere Linien und Spuren von größeren Teilchen, die wie Geschosse in das Blei hineingeschleudert sind. Die sichere Zündung einer Sprengladung wird nur durch eine Art der Sprengkapsel gewährleistet, die gleichmäßige Explosionsspuren ergeben hat.

In neuerer Zeit hat man auch andere Stoffe als Knallquecksilber zur Initialzündung herangezogen und damit zum Teil, je nach der Beschaffenheit der Körper, welche einen erheblichen Energieinhalt besitzen und große Detonationsgeschwindigkeit, also starke Brisanz zeigen müssen, wobei hohe Ladedichte vorteilhaft ist, eine ver-

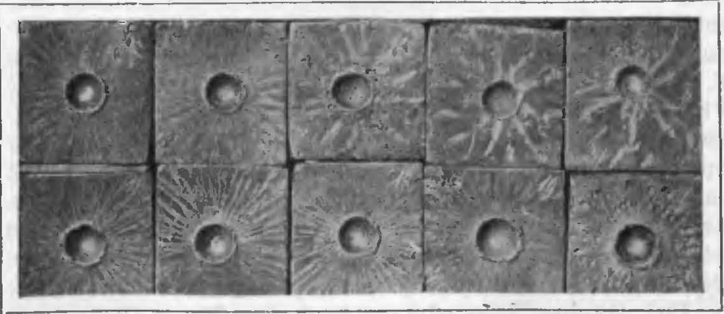


Fig. 12.

stärkte Zündwirkung erzielt. So zunächst Pikrinsäure. Diese wird von einer dünnen Schicht Knallquecksilber bedeckt, welche zuerst zur Entzündung kommt. Da Pikrinsäure auf die Dauer das Kupfer der Kapsel angreift, so wird dieser Körper zweckmäßig durch Trinitrotoluol ersetzt, bei dem dies ausgeschlossen ist. Auch Tetranitranilin, sowie Tetranitromethylanilin (S. 118) sind vorzügliche Initialzünder. Diese Körper, in Kombination mit Knallquecksilber, haben nicht nur den Vorteil größerer Billigkeit, sondern auch den der stärkeren Initialwirkung. Mit 0,5 g Knallquecksilber und 0,7 g Trinitrotoluol kann man auf diese Weise Zündung erzielen, wo sonst Sprengkapseln mit 3 g erforderlich waren. Der Tetryl-Detonator Nr. 6 besteht aus 0,4 g Tetranitromethylanilin und 0,3 g eines Gemisches von 87,5 Proz. Knallquecksilber und 12,5 Proz. Kaliumchlorat.

Von neueren Initialzündsätzen sei noch erwähnt: Hexamethylentriperoxyddiamin, $N(CH^2)^3 : O^6 : (CH^2)^3N$, welches 4- bis 5mal so kräftig wirken soll als Knallquecksilber (v. Girsewald, D. P. 274522). Nach v. Herz (D. P. 285902) eignet sich das Bleisalz des Trinitroresorcins, $C^6H(NO^2)^3(OH)^2$ für Sprengkapseln, wenn eine Spur Knallquecksilber zugegen ist. Zu Zündsätzen für Gewehrzündhütchen verwendet die Rhein. Westf. Sprengst.-A.-G. (D. P. 277566) Schwefelstickstoff N^4S^4 in Verbindung mit Oxydationsmitteln, wie Bleisuperoxyd, Bariumnitrat u. dgl. Die Gase sollen den Gewehrlauf nicht angreifen.

Von erheblicher Bedeutung sind die Salze der Stickstoffwasserstoffsäure N^3H geworden. L. Wöhler und Matter zeigten, daß

zur Initiierung von Pikrinsäure eine Minimalladung von 0,25 g Knallquecksilber, aber nur von 0,02 g Silberazid AgN^3 erforderlich ist. In L. Wöhlers D. P. 196824 werden solche Azide, z. B. Bleiazid $Pb(N^3)^2$, für sich allein oder im Gemisch mit Trinitrotoluol zur Füllung von Sprengkapseln beansprucht. Zweckmäßig füllt man die Sprengkapsel mit Trinitrotoluol und setzt eine kleine Menge Bleiazid darauf, auf diese etwas Knallquecksilber (D. P. 281497 u. 284400), das nicht initiierend, sondern einfach als Flammenübertrager wirken soll und deshalb durch viele andere Körper ersetzt werden kann. Die Sensibilität dieser Azide ist allerdings außerordentlich hoch, die des Bleiazids gegen Schlag wird auch durch einen 30proz. Wassergehalt nicht erheblich herabgesetzt (L. Wöhler). Das Gefahrenmoment beim Gebrauch dieser Körper ist also sehr groß. Auf die Lichtempfindlichkeit des Bleiazids und anderer Azide sei hingewiesen (L. Wöhler, Ber. 1913, 2045). Die große Sensibilität der Körper wird durch Lichteinwirkung nicht wesentlich verändert.

Die Vereinigung der Sprengkapsel mit der Zündschnur, ihre Einführung in die Sprengladung und das Abtun des Schusses bilden den Gegenstand der Schieß- und Sprengtechnik und werden nicht im Rahmen dieses Buches behandelt.

Register.

Literaturverzeichnis.

Bernadou, J. B., Smokeless powder, nitrocellulose and theory of the cellulose molecule. New York 1901.
Berthelot, M., Sur la force des Matières explosives d'après la Thermochimie; 2 vol., 3ième édit Paris 1883.
Bichel, C. E., Untersuchungsmethoden für Sprengstoffe. Berlin 1902.
Bödmann, Friedr., Die explosiven Stoffe. Wien 1895.
Brunswig, H., Die Explosivstoffe. Berlin u. Leipzig 1914.
Chalon, P. F., Les explosifs modernes. Paris 1886.
Champion, P., La dynamite et la nitroglycérine. Paris 1872.
Cundill, J. P., A Dictionary of Explosives. London 1889.
— —, Dictionnaire des explosifs. Édition franç. par E. Désortiaux. Paris 1893.
Daniel, J., Poudres et explosifs. Dictionnaire des matières explosives. Paris 1902.
Drinker, H. S., A treatise on explosive compounds, machine rock drills and blasting. New York 1883.
Eißler, Manuel, A handbook on modern explosives. London 1897.
— —, The modern high explosives. Nitroglycerine and dynamite. New York 1884.
Escales, R., Die Explosivstoffe. Mit besonderer Berücksichtigung der neueren Patente.
1. Heft. Das Schwarzpulver und ähnliche Mischungen. Leipzig 1904.
2. Heft. Schießbaumwolle (Nitrozellulosen). Leipzig 1905.
3. Heft. Nitroglyzerin und Dynamit. Leipzig 1908.
4. Heft. Ammonsalpetersprengstoffe. Leipzig 1909.
5. Heft. Chloratsprengstoffe. Leipzig 1910.
6. Heft. Schwarzpulver und Sprengsalpeter. Leipzig 1914.
Förster, M. v., Schießbaumwolle in ihrer militärischen Verwendung. Berlin 1888.
Foster, Wolcott C., Explosives and their composition. New York 1888.
Gody, Léon, Traité théorique et pratique des matières explosives; 3ième édit. Namur 1907.
Guttmann, Oscar, Die Industrie der Explosivstoffe. Braunschweig 1895.
— —, Handbuch der Sprengarbeit. 2. Aufl. Braunschweig 1906.
— —, Schieß- und Sprengmittel. Braunschweig 1900.
Heise, F., Sprengstoffe und Zündung der Sprengschüsse. Berlin 1904.
Heß, P., Über Sicherheitssprengstoffe und die Methoden ihrer Erprobung. Wien 1898.
Kast, H., Spreng- und Zündstoffe. Braunschweig 1908.

Lepsius, B., Das alte und das neue Pulver (Vortrag). Leipzig 1891.
Mallard et Le Chatelier, Recherches expérimentales et théoriques sur la combustion des mélanges gazeux explosifs. Paris 1883.
Meyer, E. v., Die Explosivkörper und die Feuerwerkerei. Braunschweig 1874.
Molina, R., Esplodenti e modo di fabbricarli. Mailand 1894.
Romocki, S. J. v., Geschichte der Explosivstoffe. Bd. 1. Geschichte der Sprengstoffchemie, der Sprengtechnik und des Torpedowesens bis zum Beginn der neuesten Zeit. Berlin 1895. Bd. 2. Die rauchschwachen Pulver in ihrer Entwicklung bis zur Gegenwart. Berlin 1896.
Sanford, B. G., Nitro-explosives 2nd edition. London 1906.
Trauzl, J., Die Dynamite, ihre Eigenschaften und Gebrauchsweise, sowie ihre Anwendung in der Landwirtschaft und im Forstwesen. Berlin 1876.
— —, Sprengtechnische Fragen. Wien 1885.
Upmann, J., Das Schießpulver, dessen Geschichte, Fabrikation, Eigenschaften und Proben. Braunschweig 1874.
Voigt, A., Die Herstellung der Sprengstoffe. I. Teil, 1913; II. Teil: Nitroglyzerin, Dynamit, Sicherheitssprengstoffe u. a. Halle 1914.

Mitteilungen aus der Zentralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen zu Neubabelsberg (Leitung W. Will).
Mémorial des Poudres et Salpètre. Paris.
Zeitschrift für das gesamte Schieß- und Sprengwesen, herausgegeben von R. Escales (erscheint seit 1906), München.

Quellenverzeichnis.

Figg. 5, 6 und 7: Aus Guttmann, Explosivstoffe. Braunschweig, Vieweg & Sohn. 1895.

Aus Natur und Geisteswelt

Sammlung wissenschaftlich-gemeinverständlicher Darstellungen aus allen Gebieten des Wissens

Jeder Band ist einzeln käuflich



Geheftet M. 1.20, gebunden M. 1.50

Verlag B. G. Teubner in Leipzig und Berlin

Verzeichnis der bisher erschienenen Bände innerhalb der Wissenschaften alphabetisch geordnet
Werke, die mehrere Bände umfassen, auch in einem Band gebunden erhältlich

I. Religion und Philosophie.

Ästhetik. V. Prof. Dr. R. Hamann. (Bd. 345.)
Aufgaben u. Ziele d. Menschenlebens. Von Prof. Dr. J. Unold. 4. Aufl. (Bd. 12.)
Bergson, Henri, der Philosoph moderner Relig. Von Pfarrer Dr. E. Ott. (Bd. 480.)
Berkeley siehe Locke, Berkeley, Hume.
Buddhas Leben und Lehre. Von weil. Prof. Dr. R. Pischel. 3. Aufl. von Prof. Dr. H. Lüders. Mit 1 Taf. (Bd. 109.)
Calvin, Johann. Von Pfarrer Dr. G. Sodeur. Mit 1 Bildnis. (Bd. 247.)
Christentum. Aus der Werdezeit des Chr. V. Prof. Dr. J. Geffcken. 2. A. (Bd. 54.)
— **Christentum und Weltgeschichte** seit der Reformation. Von Prof. D. Dr. K. Sell. 2 Bde. (Bd. 297. 298.)
— siehe Jesus, Mystik im Christentum.
Ethik. Grundzüge der E. Von E. Wentscher. (Bd. 397.)
— s. a. Aufg. u. Ziele, Sexualethik, sittl. Lebensanschauungen, Willensfreiheit.
Freimaurerei. Die. Anschauungswelt u. Geschichte. Von weil. Geh. Rat Dr. L. Keller. (Bd. 463.)
Griechische Religion siehe Religion.
Handschriftenbeurteilung, Die. Eine Einführung in die Psychol. d. Handschrift. Von Prof. Dr. G. Schneidemühl. Mit 51 Handschriftennachbild. (Bd. 514.)
Heidentum siehe Mystik.
Hellenistische Religion siehe Religion.
Hume siehe Locke, Berkeley, Hume.
Hypnotismus und Suggestion. Von Dr. E. Trömner. 2. Aufl. (Bd. 199.)
Jesuiten, Die. Eine histor. Skizze. Von Prof. Dr. H. Boehmer. 3. Aufl. (Bd. 49.)
Jesus. Wahrheit und Dichtung im Leben Jesu. V. Pfarrer D. Dr. P. Mehlhorn. 2. Aufl. (Bd. 137.)
— **Die Gleichnisse Jesu.** Von Prof. Dr. Lic. D. H. Weinel. 3. Aufl. (Bd. 46.)
Islam siehe Religion.
Israelitische Religion siehe Religion.
Kant, Immanuel. Darstellung und Würdigung. V. weil. Prof. Dr. O. Külpe. 4. Aufl. Von Prof. Dr. A. Messer. M. Bildn. (Bd. 146.)
Kirche s. Staat u. Kirche.
Kriminalpsychologie s. Psychologie d. Verbrechers, Handschriftenbeurteilung.
Lebensanschauungen s. Sittl. L.
Locke, Berkeley, Hume. Die großen engl. Philos. V. Oberlehrer Dr. P. Thormeyer. (Bd. 481.)
Luther im Lichte der neueren Forschung. Ein krit. Bericht. Von Prof. Dr. H. Boehmer. 3. Aufl. Mit 2 Bildn. (Bd. 113.)
— **Martin L. u. d. deutsche Reformation.** Von Prof. Dr. W. Köhler. M. 1 Bildnis Luthers. (Bd. 515.)
— s. auch von L. zu Bismarck Abt. IV.
Mechanik d. Geisteslebens, Die. V. Geh. Medizinalrat Direktor Prof. Dr. M. Verworn. 3. A. Mit 18 Fig. (Bd. 200.)
Mission, Die evangelische. Von Pastor H. Baudert. (Bd. 406.)
Mystik im Heidentum und Christentum. Von Prof. Dr. Ed. Lehmann. (Bd. 217.)
Mythologie, Germanische. Von Prof. Dr. J. von Negelein. 2. Aufl. (Bd. 95.)
Naturphilosophie, Die moderne. V. Priv.-Doz. Dr. J. M. Verweyen. (Bd. 491.)
Palästina und seine Geschichte. Von weil. Prof. Dr. H. Frh. v. Soden. 3. Aufl. M. 2 Kart., 1 Plan u. 6 Ansicht. (Bd. 6.)
— **P. u. s. Kultur in 5 Jahrtaus.** V. Oberl. Dr. P. Thomsen. M. 36 Abb. (Bd. 260.)
Paulus, Der Apostel, u. sein Werk. Von Prof. Dr. E. Vischer. (Bd. 309.)
Philosophie, Die. Von Realschuldirekt. H. Richert. 2. Aufl. (Bd. 186.)
— **Einführung in die Ph.** Von Prof. Dr. R. Richter. 3. Aufl. von Dr. M. Brahn. (Bd. 155.)
— **Führende Denker.** Geschichtl. Einleit. in die Philosophie. Von Prof. Dr. J. Cohn. 3. Aufl. Mit Bildn. (Bd. 176.)
— **Religion und Ph. im alten Orient.** Von Prof. Dr. E. von Aster. (Bd. 521.)
— **Die Ph. d. Gegenw. in Deutschland.** V. wl. Prof. Dr. O. Külpe. 6. Aufl. (Bd. 41.)
— **Philosophisches Wörterbuch.** V. Oberlehrer Dr. P. Thormeyer. (Bd. 520.)
— s. a. Ethik, Naturphilos., Weltansch.

Psychologie, Einführ. i. d. Ps. V. Prof. Dr. E. von Aster. Mit 4 Abb. (Bd. 492.)
— **Psychologie d. Kindes.** V. Prof. Dr. R. Gaupp. 3. Aufl. Mit 18 Abb. (Bd. 213.)
— **Psychologie d. Verbrechers.** (Kriminalpsychol.) V. Strafanstaltsdir. Dr. med. P. Pollitz. 2. Aufl. M. 5 Diagr. (Bd. 248.)
— **Einführung in die experiment. Psychologie.** Von Dr. N. Braunshausen. Mit 17 Abbildungen im Text. (Bd. 484.)
— s. auch Handschriftenbeurteilg., Hypnotismus u. Sugg. Mechanik d. Geistesleb., Seele d. Mensch., Veranlagung u. Vererb., Willensfreiheit; Pädagog. Abt. II.
Reformation siehe Calvin, Luther.
Religion. Die Stellung der R. im Geistesleb. V. Lic. Dr. P. Kalweit. (Bd. 225.)
— **Relig. u. Philosophie im alten Orient.** Von Prof. Dr. E. von Aster. (Bd. 521.)
— **Islam, Der.** V. Prof. Dr. Horovitz. (Bd. 506.)
— **Die Religion der Griechen.** Von Prof. Dr. E. Samter. M. Bilderanh. (Bd. 457.)
— **Hellenistisch-röm. Religionsgesch.** Von Hofpredig. Lic. A. Jacoby. (Bd. 584.)
— **Die Grundzüge der israel. Religionsgeschichte.** Von weil. Prof. Dr. Fr. Giesebrecht. 2. Aufl. (Bd. 52.)
— **Religion und Naturwissenschaft in Kampf und Frieden.** Von Dr. A. Pfannkuche. 2. Aufl. (Bd. 141.)
— **Die relig. Strömungen der Gegenwart.** Von Superintend. D. A. H. Braasch. 2. Aufl. (Bd. 66.)
— s. a. Bergson, Buddha, Calvin, Christentum, Luther.
Rousseau. Von Prof. Dr. P. Hensel. 2. Aufl. Mit 1 Bildnis. (Bd. 180.)
Schopenhauer. Von Realschuldir. H. Richert. 3. Aufl. Mit 1 Bildnis. (Bd. 81.)
Seele des Menschen, Die. Von Geh. Rat Prof. Dr. J. Rehmke. 4. Aufl. (Bd. 36.)
— siehe auch Psychologie.
Sexualethik. Von Prof. Dr. H. E. Timerding. (Bd. 592.)
Sinne d. Mensch., D. fünf. V. Prof. Dr. J. K. Kreibig. 2. A. M. 30 A. (Bd. 27.)
Sittl. Lebensanschauungen d. Gegenw. V. weil. Prof. Dr. O. Kirn. 3. Aufl. Von Prof. Dr. Stephan. (Bd. 177.)
— siehe auch Ethik, Sexualethik.
Spencer, Herbert. Von Dr. K. Schwarze. Mit 1 Bildnis. (Bd. 245.)
Staat und Kirche in ihrem gegenseitigen Verhältnis seit der Reformation. Von Pastor Dr. A. Pfannkuche. (Bd. 485.)
Testament, Neues. Der Text d. N. T. nach seiner geschichtl. Entwickl. V. Div.-Pfarr. A. Pott. Mit 8 Taf. (Bd. 134.)
Theologie. Einführung in die Theologie. Von Pastor M. Cornils. (Bd. 347.)
Veranlagung u. Vererbung, Geistige. V. Dr. phil. et med. G. Sommer. (Bd. 512.)
Weltanschauung, Griechische. Von Prof. Dr. M. Wundt. (Bd. 329.)
Weltanschauungen, D., d. groß. Philosophen d. Neuzeit. V. weil. Prof. Dr. L. Busse. 6. Aufl., hrsg. v. Geh. Hofrat Prof. Dr. R. Falckenberg. (Bd. 56.)
— siehe auch Philosophie.
Weltentstehung. Entsteh. d. W. u. d. Erde nach Sage u. Wissenschaft. Von Prof. Dr. M. B. Weinstein. 2. Aufl. (Bd. 223.)
Weltuntergang. Untergang der Welt und der Erde nach Sage und Wissenschaft. V. Prof. Dr. M. B. Weinstein. (Bd. 470.)
Willensfreiheit. Das Problem der W. Von Prof. Dr. G. F. Lipps. (Bd. 383.)
— s. a. Ethik, Mechan. d. Geistesleb., Psychol.

II. Pädagogik und Bildungswesen.

Amerikanisches Bildungswesen siehe Techn. Hochschulen, Universitäten, Volksschule.
Berufswahl. Begabung u. Arbeitsleistung in ihren gegenseitigen Beziehungen. Von W. J. Ruttmann. M. 7 Abb. (Bd. 522.)
Bildungswesen, D. deutsche, in s. geschichtl. Entwicklung. V. weil. Prof. Dr. Fr. Paulsen. 3. Aufl. Von Prof. Dr. W. Münch. M. Bildn. Paulsens. (Bd. 100.)
— s. auch Volksbildungswesen.
Deutsches Ringen n. Kraft u. Schönheit. Von Turninsp. K. Möller. (Bd. 188.)
Erziehung. E. zur Arbeit. Von Prof. Dr. Ed. Lehmann. (Bd. 459.)
— **Moderne E. in Haus und Schule.** Von J. Tews. 2. Aufl. (Bd. 159.)
— siehe auch Großstadtpädagogik.
Fortbildungsschulwesen, Das deutsche. Von Dir. Dr. F. Schilling. (Bd. 256.)
Fröbel, Friedrich. Von Dr. Joh. Prüfer. Mit 1 Tafel. (Bd. 82.)
Großstadtpädagog. V. J. Tews. (Bd. 327.)
— siehe Erzieh., Schulkämpfe d. Gegenw.
Handschriftenbeurteilung, Die. Eine Einführ. in die Psychol. der Handschrift. V. Prof. Dr. G. Schneidemühl. Mit 51 Handschriftennachbildungen. (Bd. 514.)
Herbarts Lehren und Leben. Von weil. Pastor Dr. O. Flügel. 2. Aufl. Mit 1 Bildnis Herbarts. (Bd. 164.)
Hilfsschulwesen, Vom. Von Rektor Dr. B. Maennel. (Bd. 73.)
Hochschulen s. Techn. Hochschulen u. Univ.
Jugendfürsorge, D. öffentl. V. Waisenhausdir. Dr. J. Petersen. (Bd. 161, 162.)
Jugendpflege. Von Fortbildungsschullehrer W. Wiemann. (Bd. 434.)
Knabenhandarbeit, Die, in der heutigen Erziehung. V. Sem.-Dir. Dr. A. Pabst. Mit 21 Abb. u. Titelbild. (Bd. 140.)
Lehrerbildung siehe Volksschule und Lehrerbildung der Ver. Staaten.
Leibesübungen siehe Abt. V.
Mädchenschule, D. höhere, in Deutschland. V. Oberlehrerin M. Martin. (Bd. 65.)

Mittelschule s. Volks- u. Mittelsch.

Pädagogik, Allgemeine. Von Prof. Dr. Th. Ziegler. 4. Aufl. (Bd. 33.)

— **Experimentelle P. mit bes.** Rücksicht auf die Erzieh. durch die Tat. Von Dr. W. A. Lay. 2. Aufl. Mit 2 Abb. (Bd. 224.)

— s. Erzieh., Großstadtpäd., Handschriftenbeurteilung: Psychol., exp., Psych. d. Kindes, Veranlag. u. Vererb. Abt. I.

Pestalozzi. Leben und Ideen. Von Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. P. Natorp. 2. Aufl. Mit Bildn. u. 1 Brieffaksimile. (Bd. 250.)

Rousseau. Von Prof. Dr. P. Hensel. 2. Aufl. Mit 1 Bildnis. (Bd. 180.)

Schule siehe Fortbildungs-, Hilfsschulwes., Techn. Hoch-, Mädch., Volksschule, Univ.

Schulhygiene. Von Prof. Dr. L. Burgerstein. 3. Aufl. M. 33 Fig. (Bd. 96.)

Schulkämpfe der Gegenwart. Von J. Tews. 2. Aufl. (Bd. 111.)

— siehe Erziehung, Großstadtpäd.

Schulwesen. Gesch. d. dtsch. Sch. V. Geh. Studienrat Ob.-Realsch.-Dir. Dr. K. Knabe.
— siehe auch Unterrichtswesen. [(Bd. 85.)

Stenographiesysteme. Die dtsch. St., ihre Entwickl. u. i. Anwend. V. Oberlehrer R. Weinmeister, Lektor f. St. (Bd. 536.)

Student, Der Leipziger, von 1409 bis 1909. Von Dr. W. Bruchmüller. Mit 25 Abb. (Bd. 273.)

Studententum, Geschichte des deutschen St. Von Dr. W. Bruchmüller. (Bd. 477.)

Technische Hochschulen in Nordamerika. Von Prof. S. Müller. Mit zahlr. Abbild., Karte und Lageplan. (Bd. 190.)

Universität. Über Universitäten u. Universitätsstud. V. Prof. Dr. Th. Ziegler. Mit 1 Bildn. Humboldts. (Bd. 411.)

— **Die amerikanische Univers.** Von Ph. D. E. D. Perry. Mit 22 Abb. (Bd. 206.)

Unterrichtswesen, Das deutsche, der Gegenwart. Von Geh. Studienrat Oberrealschuldir. Dr. K. Knabe. (Bd. 299.)

— siehe auch Schulwesen.

Volksbildungswesen. Das moderne. Bücher- und Lesehallen, Volkshochschulen und verwandte Bildungseinrichtungen in den wicht. Kulturländern. V. Stadtbibl. Dr. G. Fritz. Mit 14 Abb. (Bd. 266.)

Volks- und Mittelschule, Die preußische. Entwicklung und Ziele. Von Geh. Reg.- u. Schulrat Dr. A. Sachse. (Bd. 432.)

Volksschule und Lehrerbildung der Vereinigten Staaten. Von Dir. Dr. F. Kuypers. M. 48 Abb. u. Titelb. (Bd. 150.)

Zeichenkunst. Der Weg zur Z. Von Dr. E. Weber. Mit 82 Abb. u. 1 Taf. (Bd. 430.)

III. Sprache, Literatur, Bildende Kunst und Musik.

Architektur siehe Baukunst und Renaissancearchitektur.

Ästhetik. Von Prof. Dr. R. Hamann.
— siehe auch Poetik. [(Bd. 345.)

Baukunst. Deutsche B. im Mittelalter. Von Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. A. Matthaei. 3. Aufl. Mit zahlr. Abb. i. T. u. auf 2 Doppeltafeln. (Bd. 8.)

— **Deutsche B. seit dem Mittelalter bis z. Ausg. des 18. Jahrh.** Von Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. A. Matthaei. Mit 62 Abb. und 3 Tafeln. (Bd. 326.)

— **Deutsche B. im 19. Jahrh.** Von Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. A. Matthaei. Mit 35 Abb. (Bd. 453.)

— siehe auch Renaissancearchitektur.

Beethoven siehe Haydn.

Bildenden Kunst, Bau und Leben der. Von Dir. Prof. Dr. Th. Volbehr. 2. Aufl. Mit 44 Abb. (Bd. 68.)

— siehe auch Baukunst, griech. Kunst. Impressionismus, Kunst, Maler, Malerei, Stile.

Björnson siehe Ibsen.

Buch. Wie ein Buch entsteht siehe VI.

Buchgewerbe. Das B. u. d. Kultur s. IV.

Dekorative Kunst des Altertums. Von Dr. Fr. Poulsen. Mit 112 Abb. (Bd. 454.)

Deutsch siehe Baukunst, Drama, Frauendichtung, Heldensage, Kunst, Literatur, Lyrik, Maler, Malerei, Personennamen, Romantik, Sprache, Volkslied, Volkssage.

Drama, Das. V. Dr. B. Busse. M. 3 Abb. 3 Bde. I: Von d. Antike z. franz. Klassizismus. II: V. Versailles bis Weimar. III: V. d. Romant. z. Gegenw. (Bd. 287/289.)

Drama. D. dtsche. D. d. 19. Jahrh. In s. Entwickl. dargest. v. Prof. Dr. G. Witkowski. 4. Aufl. M. Bildn. Hebbels. (Bd. 51.)

— siehe auch Grillparzer, Hauptmann, Hebbel, Ibsen, Lessing, Literatur, Schiller, Shakespeare, Theater.

Französische Roman, Der, und die Novelle. Von O. Flake. (Bd. 377.)

Frauendichtung. Geschichte der deutschen F. seit 1800. Mit 3 Bildnissen auf 1 Tafel. Von Dr. H. Spiero. (Bd. 390.)

Fremdwortkunde. Von Dr. Elise Richter. (Bd. 570.)

Gartenkunst siehe Abt. VI.

Griechische Komödie, Die. Von Prof. Dr. A. Körte. M. Titelb. u. 2 Taf. (Bd. 400.)

Griechische Kunst. Die Blütezeit der g. K. im Spiegel der Reliefsarkophage. Eine Einführ. i. d. griech. Plastik. V. Dr. H. Wachtler. M. 8 Taf. u. 32 Abb. (Bd. 272.)

— siehe auch Dekorative Kunst.

Griechische Tragödie, Die. Von Prof. Dr. J. Geffcken. (Bd. 566.)

Grillparzer, Franz. Der Mann u. d. Werk. V. Prof. Dr. A. Kleinberg. M. Bildn.

Harmonium s. Tasteninstrum. [(Bd. 543.)

Hauptmann, Gerhart. V. Prof. Dr. E. Sulger-Gebing. 2. verb. u. vermehrte Aufl. Mit 1 Bildn. (Bd. 283.)

Haydn, Mozart, Beethoven. Von Prof. Dr. C. Krebs. 2. Aufl. Mit 4 Bildn. (Bd. 92.)
Hebbel, Friedrich. Von Geh. Hofrat Prof. Dr. O. Walzel. M. 1 Bildn. (Bd. 408.)
Heldensage, Die germanische. Von Dr. J. W. Bruinier. (Bd. 486.)
— siehe auch Volkssage.
Homerische Dichtung, Die. Von weil. Rektor Dr. G. Finsler. (Bd. 496.)
Ibsen, Björnson u. i. Zeitgenossen. V. weil. Prof. Dr. B. Kahle. 2. Aufl. v. Dr. G. Morgenstern. M. 7 Bildn. (Bd. 193.)
Impressionismus. Die Maler des J. Von Prof. Dr. B. Lázár. Mit 32 Abb. u. 1 farb. Tafel (Bd. 395.)
Instrumente s. Tasteninstrum., Orchester.
Klavier siehe Tasteninstrumente.
Komödie siehe Griech. Komödie.
Kunst. Das Wesen der deutschen K. Von Geh. Rat Prof. Dr. H. Thode. Mit Abb. (Bd. 585.)
— **Deutsche K. im tägl. Leben bis zum Schlusse d. 18. Jahrh.** V. Prof. Dr. B. Haendcke. Mit 63 Abb. (Bd. 198.)
— **Die Kunst des Islams.** Von Prof. Dr. P. Schubring. (Bd. 593.)
— s. a. Baukunst, Bild., Dekorat., Griech., Ostasiat. K., Pompeji, Stile; Gartenk. Abt. VI.
Kunstpflege in Haus und Heimat. Von Superint. R. Bürkner. 2. Aufl. Mit 29 Abb. (Bd. 77.)
— siehe auch Wohnungseinricht. Abt. VI.
Kunsttechnik siehe Holz Abt. VI.
Lessing. Von Dr. Th. Schrempf. Mit einem Bildnis. (Bd. 403.)
Literatur. Entwicklung der deutschen L. seit Goethes Tod. Von Dr. W. Brecht. (Bd. 595.)
— **Literaturkundliches Wörterbuch.** Von Dr. H. Röhl. (Bd. 590.)
— s. auch Sturm und Drang.
Lyrik. Geschichte d. deutsch. L. s. Claudius. V. Dr. H. Spiero. 2. Aufl. (Bd. 254.)
— siehe auch Frauendichtung, Literatur, Minnesang, Volkslied.
Maler, Die altdeutschen, in Süddeutschland. Von H. Nemitz. Mit 1 Abb. i. Text und Bilderanhang. (Bd. 464.)
— s. a. Dürer, Michelangelo, Impression.
Malerei, Die deutsche, im 19. Jahrh. Von Prof. Dr. R. Hamann. 2 Bände Text, 2 Bände mit 57 ganzseitigen und 200 halbseitigen Abb., auch in 1 Halbpergamentbd. zu M. 7.—. (Bd. 448—451.)
— **Niederländische M. im 17. Jahrh.** Von Prof. Dr. H. Jantzen. Mit 37 Abb. (Bd. 373.)
— siehe auch Rembrandt.
Märchen s. Volksmärchen.
Michelangelo. Von Prof. Dr. E. Hildebrandt. Mit 44 Abb. (Bd. 392.)
Minnesang. Von Dr. J. W. Bruinier. (Bd. 404.)
Mozart siehe Haydn.
Musik. Die Grundlagen d. Tonkunst. Versuch einer genet. Darstell. d. allg. Musiklehre. V. Prof. Dr. H. Rietsch. (Bd 178.)
Musikalische Kompositionsformen. Von S. G. Kallenberg. Bd. I: Die elementaren Tonverbindungen als Grundlage der Harmonielehre. Bd. II: Kontrapunktik u. Formenl. (Bd. 412, 413.)
— **Geschichte der Musik.** Von Dr. A. Einstein. (Bd. 438.)
— **Beispiele zur älteren Musikgeschichte.** Von Dr. A. Einstein. (Bd. 439.)
— **Musikal. Romantik. Die Blütezeit d. m. R. in Deutschland.** Von Dr. E. Istel. Mit 1 Silhouette. (Bd. 239.)
— s. a. Haydn, Mozart, Beethoven, Oper, Orchester, Tasteninstrumente, Wagner.
Mythologie, Germanische. Von Prof. Dr. J. v. Negelein. 2. Aufl. (Bd. 95.)
— siehe auch Volkssage, Deutsche.
Niederländische Malerei s. Malerei.
Novelle siehe Roman.
Oper, Die moderne. Vom Tode Wagners bis zum Weltkrieg (1883—1914). Von Dr. E. Istel. Mit 3 Bildn. (Bd. 495.)
— siehe auch Haydn, Wagner.
Orchester. D. Instrumente d. O. V. Prof. Dr. Fr. Volbach. M. 60 Abb. (Bd. 384.)
— **Das moderne Orchester in seiner Entwicklung.** Von Prof Dr. Fr. Volbach. Mit Partiturbeisp. u. 3 Taf. (Bd. 308.)
Orgel siehe Tasteninstrumente.
Ostasiat. Kunst u. ihr Einfluß a. Europa. V. Dir. Prof. Dr. R. Graul. 49 Abb. (Bd. 87.)
Personennamen, D. deutsch. V. Geh. Studienrat A. Bähnisch. 2. A. (Bd. 296.)
Perspektive, Grundzüge der P. nebst Anwendungen. Von Prof. Dr. K. Doehlemann. M. 91 Fig. u. 11 Abb. (Bd. 510.)
Phonetik. Einführ. in d. Ph. Wie wir sprechen. Von Dr. E. Richter. Mit 20 Abb. (Bd. 354)
Photographie, Die künstlerische. Von Dr. W. Warstat. Mit 12 Taf. (Bd. 410.)
— s. auch Photographie Abt. VI.
Plastik s. Griech. Kunst, Michelangelo.
Poetik. Von Dr. R. Müller-Freienfels. (Bd. 460.)
Pompeji. Eine hellenist. Stadt in Italien. Von Prof. Dr. Fr. v. Duhn. 2. Aufl. M. 62 Abb. (Bd. 272.)
Projektionslehre. Von Zeichenlehrer A. Schudeisky. M. Abb. (Bd. 564.)
Rembrandt. Von Prof. Dr. P. Schubring. Mit 50 Abb. (Bd. 158.)
Renaissancearchitektur in Italien. Von Dr. P. Frankl. 2 Bde. I. M. 12 Taf. u. 27 Textabb. II. M. Abb. (Bd. 381/382.)
Rhetorik. Von Lektor Prof. Dr. E. Geißler. 2 Bde. I. Richtlinien für die Kunst des Sprechens. 2. Aufl. II. Anweisungen zur Kunst der Rede. (Bd. 455/456.)
— siehe auch Sprache; Stimme Abt. V.
Roman. Der französische Roman und die Novelle. Von O. Flake. (Bd. 377.)
Romantik, Deutsche. Eine Skizze. V. Geh. Hofrat Prof. Dr. O. Walzel. 2. u. 3. umgearb. Aufl. (Bd. 232.)

Sage siehe Heldensage, Volkssage, Mythol.
Schiller. Von Prof. Dr. Th. Ziegler. Mit 1 Bildn. 3. Aufl. 13.—18. T. (Bd. 74.)
Schillers Dramen. Von Progymnasialdirektor E. Heusermann. (Bd. 493.)
Shakespeare und seine Zeit. Von Prof. Dr. E. Sieper. M. 3 Abb. 2. Aufl. (Bd. 185.)
Sprache. Die Haupttypen des menschlich. Sprachbaus. Von weil. Prof. Dr. F. N. Finck. (Bd. 268.)
— **Die deutsche Sprache von heute.** Von Dr. W. Fischer. (Bd. 475.)
— **Fremdwortkunde.** Von Dr. Elise Richter. (Bd. 570.)
— siehe auch Phonetik, Rhetorik; ebenso Sprache u. Stimme Abt. V.
Sprachstämme des Erdkreises. Von weil. Prof. Dr. F. N. Finck. 2. Aufl. (Bd. 267.)
Sprachwissenschaft. Von Prof. Dr. Kr. Sandfeld-Jensen. (Bd. 472.)
Stile. Die Entwicklungsgesch. d. St. in der bild. Kunst. V. Dr. E. Cohn-Wiener. 2 Bde. I: V. Altertum bis zur Gotik. M. 65 Abb. 2. Aufl. II: V. d. Renaiss. b. z. Geg. M. 31 Abb. (Bd 317/318.)
Sturm und Drang. Von Prof. Dr. R. Unger. (Bd. 589.)
Tasteninstrumente. Klavier, Orgel, Harmonium. V. Prof. Dr. O. Bie. (Bd. 325.)
Theater, Das. Schauspielhaus u. -kunst v. griech. Altert. bis auf d. Gegenw. V. Prof. Dr. Chr. Gaehde. 2. A. 18 Abb. (Bd 230.)
Tonkunst siehe Musik.
Tragödie s. Griech. Tragödie.
Urheberrecht siehe Abt. VI.
Volkslied, Das deutsche. Über Wesen und Werden d. deutschen Volksgesanges. Von Dr. J. W. Bruinier. 5. Aufl. (Bd. 7.)
Volksmärchen, Das deutsche V. Von Pfarrer K. Spieß. (Bd. 587.)
Volkssage, Die deutsche. Übersichtl. dargest. v. Dr. O. Böckel. 2. Aufl. (Bd. 262.)
— siehe auch Heldensage, Mythologie.
Wagner. Das Kunstwerk Richard Wagners. Von Dr. E. Istel. Mit Bildn. (Bd. 330.)
— siehe auch Musik. Romantik u. Oper.
Wörterbuch s. Literaturkundliches W.
Zeichenkunst. Der Weg zur Z. Von Dr. E. Weber. M. 82 Abb. u. 1 Taf. (Bd. 430.)
— s. auch Perspektive, Projektionslehre.
Zeitungswesen. V. Dr. H. Diez. (Bd. 328.)

IV. Geschichte, Kulturgeschichte und Geographie.

Afrika. V. Prof. Dr. K. Dove. (Bd. 505.)
Alpen, Die. Von H. Reishauer. Mit 26 Abb. u. 2 Karten. (Bd. 276.)
Altertum, Das, im Leben der Gegenwart. V. Prov.-Schul- u. Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. P. Cauer. 2. A. (Bd. 356.)
Amerika. Gesch. d. Verein. Staaten v. A. V. Prof. Dr. E. Daenell. 2. A. (Bd. 147.)
Amerikaner, Die. V. N. M. Butler. Dtsch. v. Prof. Dr. Taszowski. (Bd. 319.)
— s. Volksschule u. Lehrerbild.: Technische Hochschulen, Univers. Amerikas Abt. II.
Antike Wirtschaftsgeschichte. Von Dr. O. Neurath. (Bd. 258.)
Antikes Leben nach den ägyptischen Papyri. Von Geh. Postrat Prof. Dr. Fr. Preisigke. Mit 1 Tafel. (Bd. 565.)
Arbeiterbewegung s. Soziale Bewegungen.
Australien und Neuseeland. Land, Leute und Wirtschaft. Von Prof. Dr. R. Schachner. Mit 23 Abb. (Bd. 366.)
Babylonische Kultur, Die, i. Verbreit. u. i. Nachwirkungen auf d. Gegenw. V. Prof. Dr. C. F. Lehmann-Haupt. (Bd. 579.)
Baltisch. Provinzen. V. Dr. V. Tornius. 2. Aufl. M. 8 Abb. u. 2 Kartensk. (Bd. 542.)
Bauernhaus. Kulturgeschichte des deutschen B. Von Baurat Dr.-Ing. Chr. Ranck. 2. Aufl. Mit 70 Abb. (Bd. 121.)
Bauernstand. Gesch. d. dtsch. B. V. Prof. Dr. H. Gerdes. M. 21 Abb. (Bd. 320.)
Belgien. Von Dr. V. Oßwald. 2. verbess. Aufl. M. 5 Kart. (Bd. 501.)
Bismarck und seine Zeit. Von Professor Dr. V. Valentin. Mit einem Bildn. Bismarcks. 13.—15. Taus. (Bd. 500.)
Brandenburg.-preuß. Gesch. Von Archivassistent Dr. Fr. Israel. 2 Bde. I. V. d. ersten Anfängen b. z. Tode König Fr. Wilhelms I. 1740. II. V. der Regier. Frdr. d. Gr. b. zum Ausbruch des Weltkrieges. (Bd. 440/441.)
Buchgewerbe. Das B. und die Kultur. Mit 1 Abb. (Bd. 182.)
— siehe auch Schrift- und Buchwesen; ebenso Wie ein Buch entsteht in Abt. VI.
Bulgarien. Von Otto Müller-Neudorf. (Bd. 597.)
Bürger im Mittelalter s. Städte.
Byzant. Charakterköpfe. V. Privatdoz. Dr. K. Dieterich. Mit 2 Bildn. (Bd. 244.)
Calvin, Johann. Von Pfarrer Dr. G. Sodeur. Mit 1 Bildnis. (Bd. 247.)
China. V. Prof. Dr. A. Conrady. (Bd. 557.)
Christentum u. Weltgeschichte seit der Reformation. Von Prof. D. Dr. K. Sell. 2 Bde. (Bd. 297/298.)
Deutsch siehe Bauernhaus, Bauernstand, Dorf, Feste, Frauenleben, Geschichte, Handel, Handwerk, Jahresfeste, Reich, Staat, Städte, Verfassung, Verfassungsr., Volksstämme, -trachten, Wirtschaftsl. usw.
Deutschtum im Ausland, Das. Von Prof. Dr. R. Hoeniger. (Bd. 402.)
Dorf. Das deutsche. Von R. Mielke. 2. Aufl. Mit 51 Abb. (Bd. 192.)
Eiszeit. Die, und der vorgeschichtliche Mensch. Von Prof. Dr. G. Steinmann. 2. Aufl. M. 24 Abb. (Bd. 302.)
England. Von Prof. Dr. W. Dibelius. 2 Bde. (Bd 446/447.)

Verfassungsrecht, Deutsches, in geschichtlicher Entwicklung. Von Prof. Dr. Ed. Hubrich. 2. Aufl. (Bd. 80.)
Volk. Vom deutschen V. zum dt. Staat. Eine Gesch. d. dt. Nationalbewußtseins. V. Prof. Dr. P. Joachimsen. (Bd. 511.)
Völkerkunde, Allgemeine. I: Das Feuer, der Nahrungserwerb, Wohnung, Schmuck und Kleidung. Von Dr. A. Heilborn. M. 54 Abb. (Bd. 487.) II: Waffen und Werkzeuge, die Industrie, Handel und Geld, die Verkehrsmittel. Von Dr. A. Heilborn. Mit 51 Abbild. (Bd. 488.) III: Die geistige Kultur der Naturvölker. Von Prof. Dr. K. Th. Preuß. Mit 9 Abbildungen. (Bd. 452.)
Volksbräuche, deutsche, siehe Feste.
Volksstämme, Die deutschen, und Landschaften. Von Prof. Dr. O. Weise. 4. Aufl. Mit 29 Abb. (Bd. 16.)
Volkstrachten, Deutsche. Von Pfarrer K. Spieß. Mit 11 Abb. (Bd. 342.)
Vom Bund zum Reich siehe Geschichte.
Von Jena bis zum Wiener Kongreß. Von Prof. Dr. G. Roloff. (Bd. 465.)
Von Luther zu Bismarck. 12 Charakterbild. a. deutscher Gesch. V. Prof. Dr. O. Weber. 2 Bde. 2. Aufl. (Bd. 123/124.)
Weltgeschichte s. Christentum.
Welthandel s. Handel.
Weltpolitik s. Politik.
Wirtschaftliche Erdkunde. Von weil. Prof. Dr. Chr. Gruber. 2. Aufl. Bearb. von Prof. Dr. K. Dove. (Bd. 122.)
Wirtschaftsleben, Deutsches. Auf geogr. Grundlage geschildert. Von weil. Prof. Dr. Chr. Gruber. 3. Aufl. Neubearb. von Dr. H. Reinlein. (Bd. 42.)
— s. auch Abt. VI.
Wirtschaftsgeschichte, Antike. Von Dr. O. Neurath. (Bd. 258.)
— s. a. Antikes Leben n. d. ägypt. Papyri.

V. Mathematik, Naturwissenschaften und Medizin.

Aberglaube, Der, in der Medizin u. s. Gefahr f. Gesundh. u. Leben. V. Prof. Dr. D. v. Hansemann. 2. Aufl. (Bd. 83.)
Abstammungs- und Vererbungslehre, Experimentelle. Von Prof. Dr. E. Lehmann. Mit 26 Abb. (Bd. 379.)
Abstammungslehre u. Darwinismus. V. Pr. Dr. R. Hesse. 4. A. M. 37 Fig. (Bd. 39.)
Abwehrkräfte d. Körpers, Die. Einführ. i. d. Immunitätslehre. V. Prof. Dr. med. H. Kämmerer. M. 52 Abb. (Bd. 479.)
Algebra siehe Arithmetik.
Alkoholismus, Der. Von Dr. G. B. Gruber. Mit 7 Abb. (Bd. 103.)
— Seine Wirkungen u. s. Bekämpf. Hrsg. v. Zentralverb. z. Bekämpf. d. Alkoholismus in Berlin. III. Teil. (Bd. 145.) I. u. II. Teil s. Alkoholismus v. Gruber.
Anatomie d. Menschen, Die. V. Prof. Dr. K. v. Bardeleben. 6 Bde. Jeder Bd. mit zahlr. Abb. (Bd. 418/423.) I. Zellen- und Gewebelehre. Entwicklungsgeschichte. Der Körper als Ganzes. 2. Aufl. II. Das Skelett. 2. Aufl. III. Das Muskel- u. Gefäßsystem. 2. Aufl. IV. Die Eingeweide (Darm-, Atmungs-, Harn- und Geschlechtsorgane). 2. Aufl. V. Nervensystem und Sinnesorgane. VI. Statik u. Mechanik d. menschl. Körpers.
— siehe auch Wirbeltiere.
Aquarium, Das. Von E. W. Schmidt. Mit 15 Fig. (Bd. 335.)
Arbeitsleistungen des Menschen, Die. Einführ. in d. Arbeitsphysiologie. V. Prof. Dr. H. Boruttau. M. 14 Fig. (Bd. 539.)
— **Berufswahl. Begabung u. Arbeitsleistung in i. gegens. Beziehg.** V. W. J. Ruttmann. Mit 7 Abb. (Bd. 522.)
Arithmetik und Algebra zum Selbstunterricht. Von Prof. P. Crantz. 2 Bände. I. Teil: Die Rechnungsarten. Gleichungen 1. Grades mit einer und mehreren Unbekannten. Gleichungen 2. Grades. 4. Aufl. 16.—22. Taus. Mit 9 Fig. II. Teil: Gleichungen. Arithmet. u. geometr. Reih. Zinseszins- u. Rentenrechn. Kompl. Zahlen. Binomisch. Lehrsatz. 3. A. Mit 21 Fig. (Bd. 120. 205.)
Arzneimittel und Genußmittel. Von Prof. Dr. O. Schmiedeberg. (Bd. 363.)
Arzt, Der. Seine Stellung und Aufgaben im Kulturleben der Gegenw. Von Dr. med. M. Fürst. (Bd. 265.)
Astronomie. Probleme d. mod. A. V. Prof. Dr. S. Oppenheim. 11 Fig. (Bd. 355.)
— **Die A. in ihrer Bedeutung für das praktische Leben.** Von Prof. Dr. A. Marcuse. Mit 26 Abb. (Bd. 378.)
— **Wörterbuch der Astronomie und mathematischen Geographie** einschl. der nautischen und aeronautischen Navigation. Von Prof. Dr. A. Marcuse. (Bd. 425.)
— siehe auch Weltall, Weltbild, Sonne, Mond, Planeten.
Atome, Moleküle — A. — Weltäther. V. Prof. Dr. G. Mie. 3. Afl. 27 Fig. (Bd. 58.)
Auge des Menschen, Das, und seine Gesundheitspflege. Von Prof. Dr. G. Abelsdorff. Mit 15 Abb. (Bd. 149.)
Auge, Das, und die Brille. Von Dr. M. v. Rohr. Mit 84 Abb. und 1 Lichtdrucktafel. (Bd. 372.)
Bakterien, Die, im Kreislauf des Stoffes in der Natur und im Haushalt des Menschen. Von Prof. Dr. E. Gutzeit. 2. Aufl. Mit Abb. (Abb. 233.)
— **Die krankheiterregenden Bakterien.** Von Privatdozent Dr. M. Loehlein. 33 Abb. (Bd. 307.)
— s. a. Abwehrkräfte, Desinfektion, Pilze, Schädlinge.

Bau u. Tätigkeit d. menschl. Körpers. Einf. i.d.Physiol.d.M. V. Prof. Dr. H. Sachs. 4.Aufl. 14.—20.T. M. 34 Abb. (Bd.32.)
Begabung s. Berufswahl.
Befruchtungsvorgang, Der, sein Wesen und s. Bedeutung. V. Dr. E. Teichmann. 2.Aufl. M.9 Abb.u.4 Doppeltaf. (Bd. 70.)
Berufswahl, Begabung u. Arbeitsleistung in ihren gegenseitigen Beziehungen. V. W.J. Ruttmann. M. 7 Abb. (Bd.522.)
Bewegungslehre s. Mechan., Aufg. a. d. M. I.
Biochemie. Einführung in die B. Von Prof. Dr. W. Löb. Mit 12 Fig. (Bd.352.)
Biologie, Allgemeine. Einführ. i. d. Hauptprobleme d. organ. Natur. V. Prof. Dr. H. Miehe. 2. A. 52 Fig. (Bd. 130.)
— **Experimentelle.** Von Dr. C. Thesing. Mit Abb. 2 Bde. I: Experim. Zellforschung. II: Regeneration, Transplantat. und verwandte Gebiete. (Bd. 336. 337.)
— siehe a. Abstammungslehre, Befruchtungsvorgang, Fortpflanzung, Lebewesen, Organismen, Mensch und Tier, Urtiere.
Blumen. Unsere Bl. und Pflanzen im Garten. Von Prof. Dr. U. Dammer. Mit 69 Abb. (Bd. 360.)
— **Uns.Bl. u.Pflanzen i.Zimmer.** V. Prof. Dr. U. Dammer. 65 Abb. (Bd. 359.)
— siehe auch Garten.
Blut. Herz, Blutgefäße und Blut und ihre Erkrankungen. Von Prof. Dr. H. Rosin. Mit 18 Abb. (Bd. 312.)
Botanik. B. d. praktischen Lebens. V. Prof. Dr. P. Gisevius. M.24 Abb. (Bd.173.)
— siehe Blumen, Kulturpflanzen, Lebewesen, Pflanzen, Pilze, Schädlinge, Wald; Kolonialbotanik, Tabak Abt. VI.
Brille. Das Auge und die Br. Von Dr. M. v. Rohr. Mit 84 Abb. und 1 Lichtdrucktafel. (Bd. 372.)
Chemie. Einführung in die allg. Ch. V. Dr. B. Bavink. M. Abb. (Bd. 582.)
— **Einführung in die organ. Chemie:** Natürl. u. künstl. Pflanzen- u. Tierstoffe. Von Dr. B. Bavink. Mit 7 Fig. (Bd. 187.)
— **Einführung in die anorganische Chemie.** Von Dr. B. Bavink. (Bd.598.)
— **Einführung i. d. analyt. Chemie.** V. Dr. F. Rüsberg. 2 Bde. (Bd. 524, 525.)
— **in Küche und Haus.** Von Dr. J. Klein. 3. Aufl. (Bd. 76.)
— siehe a. Biochemie, Elektrochemie, Luft, Photoch.: Technik, Chem., Agrikulturch., Chemie u. Technol. der Sprengst. Abt. VI.
Chirurgie. Die, unserer Zeit. Von Prof. Dr. J. Feßler. Mit 52 Abb. (Bd. 339.)
Darwinismus. Abstammungslehre und D. Von Prof. Dr. R. Hesse. 4. Aufl. Mit 27 Fig. (Bd. 39.)
Desinfektion, Sterilisation und Konservierung. Von Reg.- u. Med.-Rat Dr. O. Solbrig. M. 20 Abb. i. T. (Bd. 401.)
Differential- u. Integralrechnung. Von Dr. M. Lindow. M. 42 Fig. (Bd. 387.)
Dynamik s. Mechanik, Aufg. a. d. techn. M. 2. Bd., ebenso Thermodynamik.

Eiszeit, Die, und der vorgeschichtliche Mensch. Von Prof. Dr. G. Steinmann. 2. Aufl. Mit 24 Abb. (Bd. 302.)
Elektrochemie. Von Prof. Dr. K. Arndt. Mit 38 Abb. (Bd. 234.)
Elektrotechnik, Grundlagen der E. Von Dr. A. Rotth. Mit 72 Abb. (Bd. 391.)
Energie. D. Lehre v. d. E. V. weil. Oberlehr. Dr. A. Stein. 2. A. M. 13 Fig. (Bd. 257.)
Erde s. Weltentstehung u. -untergang d. E.
Ernährung und Volksnahrungsmittel. Von weil. Prof. Dr. J. Frentzel. 3. Aufl. von Geh.-Rat Prof. Dr. N. Zuntz. Mit Abb. u. Taf. (Bd. 19.)
Experimentalchemie s. Luft usw.
Experimentalphysik s. Physik.
Farben s. Licht u. F.: s. a. Farben Abt. VI.
Festigkeitslehre s. Statik.
Fortpflanzung. F. und Geschlechtsunterschiede d. Menschen. Eine Einführung in die Sexualbiologie. V. Prof. Dr. H. Boruttau. M. 39 Abb. (Bd. 540.)
Garten. Der Kleing. Von Redakteur Joh. Schneider. Mit 80 Abb. (Bd. 498.)
— **Der Hausgarten.** Von Gartenarchitekt W. Schubert. Mit Abb. (Bd. 502.)
— siehe auch Blumen, Pflanzen; Gartenkunst, Gartenstadtbewegung Abt. VI.
Gebiß, Das menschl., s. Erkrank. u. Pflege. V. Zahnarzt Fr. Jäger. 24 Abb. (Bd. 229.)
Geisteskrankheiten. Von Anstaltsoberarzt Dr. G. Ilberg. (Bd. 151.)
Genußmittel siehe Kaffee, Tee, Kakao, Tabak, Arzneimittel u. Genußmittel.
Geographie s. Abt. IV.
— **Mathematische G.** s. Astronomie.
Geologie, Allgemeine. Von Geh. Bergrat Prof. Dr. Fr. Frech. 2. u. 3. Aufl. 6 Bände (Bd. 207/211 u. Bd. 61.)
I: Vulkane einst und jetzt. M. 80 Abb.
II: Gebirgsbau u. Erdbeben. M. 57 Abb.
III: D. Arbeit d. fließ. Wassers. 56 Abb.
IV: Die Arbeit des Ozeans und die chemische Tätigkeit des Wassers im allgemeinen. Mit 1 Titelbild und 51 Abb.
V: Steinkohle, Wüsten und Klima der Vorzeit. M. Titelb. u. 49 Abb. VI: Gletscher einst u. jetzt. M. Titelb. u. 65 Abb.
— s. a. Kohlen, Salzlagerstätt. Abt. VI.
Geometrie, Darstellende G. V. Oberlehrer P. B. Fischer. Mit Fig. (Bd. 541.)
— **Analyt. G. d. Ebene z. Selbstunterr.** Von Prof. P. Crantz. 55 Fig. (Bd. 504.)
— **Geometrisches Zeichnen.** V. Zeichenl. A. Schudeisky. Mit Fig. (Bd. 568.)
— s. a. Planim., Projektionslehre, Stereometrie, Trigonometrie.
Geschlechtskrankheiten, ihr Wesen, ihre Verbreitg., Bekämpfg. u. Verhütg. V. Generalarzt Prof. Dr. W. Schumburg. 3. Aufl. M. 4 Abb. u. 1 Tafel. (Bd. 251.)
Geschlechtsunterschiede s. Fortpflanzung.
Gesundheitslehre. Acht Vorträge aus der G. Von weil. Prof. Dr. H. Buchner. 4. Aufl. v. Obermedizinalrat Prof. Dr. M. v. Gruber. Mit 26 Abb. (Bd. 1.)

Naturwissenschaft und Technik. Am sausenden Webstuhl der Zeit. Übersicht über Wirkung der Entwicklung der N. und T. auf das gesamte Kulturleben. Von Prof. Dr. W. Launhardt. 3. Aufl. Mit 16 Abbildungen. (Bd. 23.)

Naturwissenschaften im Haushalt. Von Dr. J. Bongardt. 2 Bde. I. Wie sorgt die Hausfrau f. d. Gesundheit d. Familie? 31 Abb. II. Wie sorgt die Hausfrau f. gute Nahrung? 17 Abb. (Bd. 125/126.)

— **N. u. Math. im klass. Altertum.** Von Prof. Dr. Joh. L. Heiberg. Mit 2 Fig. (Bd. 370.)

Nerven. Vom Nervensystem, sein. Bau u. sein. Bedeutung für Leib u. Seele in gesund. u. krank. Zustande. V. Prof. Dr. R. Zander. 2. Aufl. Mit 27 Fig. (Bd. 48.)

— siehe auch Anatomie.

Optik. Die opt. Instrumente. Von Dr. M. v. Rohr. 2. Aufl. M. 84 Abb. (Bd. 88.)

— s. a. Auge, Brille, Kinemat., Licht u. Farbe, Mikrosk., Spektrosk., Strahlen.

Organismen. D. Welt d. O. In Entwickl. u. Zusammenhang dargest. V. Prof. Dr. K. Lampert. Mit 52 Abb. (Bd. 236.)

— siehe auch Lebewesen.

Paläozoologie siehe Tiere der Vorwelt.

Perspektive. Grundzüge der P. nebst Anwendg. V. Prof. Dr. K. Doehlemann. Mit 91 Fig. u. 11 Abb. (Bd. 510.)

Pflanzen. Vermehrung u. Sexualität bei den Pfl. Von Prof. Dr. E. Küster. Mit 38 Abb. (Bd. 112.)

— **Die fleischfressenden Pflanzen.** Von Dr. A. Wagner. Mit 82 Abb. (Bd. 344.)

— **Uns. Blumen u. Pfl. i. Garten.** V. Prof. Dr. U. Dammer. M. 69 Abb. (Bd. 360.)

— **Uns. Blumen u. Pfl. i. Zimmer.** V. Prof. Dr. U. Dammer. M. 65 Abb. (Bd. 359.)

— s. a. Botanik, Garten, Kulturpfl., Lebewesen, Pilze, Schädlinge.

Pflanzenphysiologie. V. Prof. Dr. H. Molisch. Mit zahlr. Fig. (Bd. 569.)

Pflanzenwelt des Mikroskops, Die. Von Lehr. E. Reukauf. 100 Abb. (Bd. 181.)

Photochemie. Von Prof. Dr. G. Kümmell. Mit 23 Abb. (Bd. 227.)

Photographie s. Abt. VI.

Physik. Einführung in d. Ph. Die Grundbegriffe der modernen Naturlehre. V. Hofrat Prof. Dr. F. Auerbach. 4. Afl. Mit zahlr. Fig. (Bd. 40.)

— **Werdegang der mod. Ph.** V. Oberlehr. Dr. H. Keller. M. 13 Fig. (Bd. 343.)

— **Experimentalphysik.** Von Prof. Dr. R. Börnstein. M. 90 Abb. (Bd. 371.)

— **Physik in Küche und Haus.** Von Prof. H. Speitkamp. M. 51 Abb. (Bd. 478.)

— **Die großen Physiker und ihre Leistungen.** Von Prof. Dr. F. A. Schulze. Mit 7 Abb. (Bd. 324.)

— s. a. Energie, Optik, Wärme; ebenso Elektrotechnik Abt. VI.

Physiologie des Menschen. Von Privatdoz. Dr. A. Lipschütz. 4 Bde. I: Allgem. Physiologie II: Physiologie d. Stoffwechsels. III: Ph. d. Atmung, d. Kreislauf. u. d. Ausscheidung. IV: Ph. der Bewegungen und der Empfindungen. (Bd. 527—530.)

Physiologie siehe auch Arbeitsleistungen, Menschl. Körper, Pflanzenphysiologie.

Pilze, Die. Von Dr. A. Eichinger. Mit 54 Abb. (Bd. 334.)
— s. a. Bakterien.

Planeten, Die. Von weil. Prof. Dr. B. Peter. Mit 18 Fig. (Bd. 240.)

Planimetrie z. Selbstunterricht. V. Prof. P. Crantz. Mit 99 Fig. (Bd. 340.)

Praktische Mathematik s. Mathematik.

Projektionslehre. Die rechtwinklige Parallelprojektion und ihre Anwend. auf die Darstell. techn. Gebilde nebst Anhang über die schiefwinklige Parallelprojektion in kurzer leichtfaßlicher Darstellung für Selbstunterr. u. Schulgebr. V. Zeichenl. A. Schudeisky. M. Fig. (Bd. 564.)

Radium und Radioaktivität. Von Dr. M. Centnerszwer. M. 33 Abb. (Bd. 405.)

Rechenmaschinen, Die, und das Maschinenrechnen. Von Reg.-Rat Dipl.-Ing. K. Lenz. Mit 43 Abb. (Bd. 490.)

Röntgenstrahlen, D. R. u. ihre Anwendg. V. Dr. med. G. Bucky. M. Abb. (Bd. 556.)

Säugling, Der, s. Ernährung u. s. Pflege. V. Dr. W. Kaupe. M. 17 Abb. (Bd. 154.)

Säuglingsfürsorge. V. Oberarzt Dr. Rott. (Bd. 509.)

Schachspiel, Das, und seine strategischen Prinzipien. Von Dr. M. Lange. 2. Aufl. Mit 2 Bildn., 1 Schachbrettafel u. 43 Darst. v. Übungsbeispiel. (Bd. 281.)

— **Die Hauptvertreter d. Schachspielkunst u. die Eigenarten ihrer Spielführung.** Von Dr. M. Lange. (Bd. 531.)

Schädlinge. Tierische und pflanzliche Sch. und ihre Bekämpfung. Von Prof. Dr. K. Eckstein. 3. Aufl. M. Fig. (Bd. 18.)

Schulhygiene. Von Prof. Dr. L. Burgerstein. 3. Aufl. Mit 43 Fig. (Bd. 96.)

Sexualbiologie s. Fortpflanzung, Pflanzen.

Sexualethik. V. Prof. Dr. H. E. Timerding. (Bd. 592.)

Sinne d. Mensch., D. fünf. V. Prof. Dr. J. K. Kreibig. 2. A. M. 30 A. (Bd. 27.)

Sonne, Die. Von Dr. A. Krause. Mit 64 Abb. (Bd. 357.)

Spektroskopie. Von Dr. L. Grebe. Mit 62 Abb. (Bd. 284.)

Spiel siehe mathem. Spiele, Schachspiel.

Sprache. Entwicklung der Spr. und Heilung ihrer Gebrechen bei Normalen, Schwachsinnigen und Schwerhörigen. V. Lehrer K. Nickel. (Bd. 586.)

— siehe auch Sprache Abt. III.

Statik. Mit Einschluß der Festigkeitslehre. V. Baugewerkschuldirektor Reg.-Baum. A. Schau. Mit 149 Fig. i. T. (Bd. 497.)

— siehe auch Mechanik.

Stereometrie. Von Gymn.-Dir. Dr. P. Bühlke. (Bd. 532.)

VI. Recht, Wirtschaft und Technik.

Automobil, Das. Eine Einf. in d. Bau d. heut. Personen-Kraftwagens. V. Ob.-Ing. K. Blau. 3. Aufl. 11.—16. T. M. 98 Abb. u. Titelb. (Bd. 166.)
Bahnen s. Eisenbahnen, Klein- u. Straßenbahnen, Verkehrsentwicklung.
Baukunde. Der Eisenbetonbau. V. Dipl.-Ing. E. Haimovici. 81 Abb. (Bd. 275.)
— siehe auch Städtebau.
Baukunst siehe Abt. III.
Baustoffe. Die B. des Hauses, ihre Eigenschaften, Verwendung u. Erhaltung. Von Prof. M. Girndt. (Bd. 443.)
Beleuchtungswesen. Das moderne. Von Dr. H. Lux. Mit 54 Abb. (Bd. 433.)
Bergbau. V. Bergreferendar F. W. Wedding. (Bd. 467.)
Berufswahl, Begabung u. Arbeitsleistung in ihren gegenseitigen Beziehungen. V. W. J. Ruttmann. M. 7 Abb. (Bd. 522.)
Bevölkerungslehre. Von Prof. Dr. M. Haushofer. (Bd. 50.)
Bewegungslehre s. Mechan., Aufg. a. d. M.
Bierbrauerei. Von Dr. A. Bau. Mit 47 Abb. (Bd. 333.)
Bilanz s. Buchhaltung u. B.
Blumen. Unsere Bl. und Pflanzen im Garten. Von Prof. Dr. U. Dammer. Mit 69 Abb. (Bd. 360.)
— **Uns. Bl. u. Pfl. i. Zimmer.** V. Prof. Dr. U. Dammer. M. 65 Abb. (Bd. 359.)
— siehe auch Garten.
Brauerei s. Bierbrauerei.
Buch. Wie ein B. entsteht. V. Prof. A. W. Unger. 4. Afl. M. Taf. u. Abb. (Bd. 175.)
— siehe auch Buchgewerbe, Schrift- u. Buchwesen Abt. IV.
Buchhaltung u. Bilanz, Kaufm., und ihre Beziehungen z. buchhalter. Organisation, Kontrolle u. Statistik. V. Dr. P. Gerstner. M. 4 schemat. Darstell. (Bd. 507.)
Chemie. Ch. u. Technologie d. Sprengstoffe. Von Prof. Dr. R. Biedermann. Mit 15 Fig. (Bd. 286.)
— **Ch. in Küche und Haus.** Von Dr. J. Klein. 3. Aufl. (Bd. 76.)
— s. auch Agrikulturchemie, Elektrochemie, Farben, Technik; ferner Chemie Abt. V.
Dampfkessel siehe Feuerungsanlagen.
Dampfmaschine, Die. Von Geh. Bergrat Prof. R. Vater. 2 Bde. I: Wirkungsweise des Dampfes in Kessel und Maschine. 3. Aufl. Mit 45 Abb. (Bd. 393.) II: Ihre Gestaltung und ihre Verwendung. Mit 95 Abb. u. 1 Taf. (Bd. 394.)
Desinfektion, Sterilisation und Konservierung. Von Reg.- und Med.-Rat Dr. O. Solbrig. Mit 20 Abb. (Bd. 401.)
Deutsch siehe Handel, Handwerk, Landwirtschaft, Reich, Reichsversicherung, Schiffahrt, Verfassung, Weidwerk, Wirtschaftsleben, Zivilprozeßrecht.
Drähte und Kabel, ihre Anfertigung und Anwend. in d. Elektrotechnik. V. Telegr.-Insp. H. Brick. M. 43 Abb. (Bd. 285.)

Dynamik s. Mechanik, Aufg. a. d. M. 2. Bd., Thermodynamik.
Eisenbahnwesen, Das. Von Eisenbahnbau- u. Betriebsinsp. a. D. Biedermann. 2. Aufl. Mit 56 Abb. (Bd. 144.)
Eisenbetonbau. Von Dipl.-Ing. E. Haimovici. Mit 81 Abb. (Bd. 275.)
Eisenhüttenwesen. V. weil. Geh. Bergr. Prof. Dr. H. Wedding. 4. Aufl. v. Bergref. F. W. Wedding. M. 15 Fig. (Bd. 20.)
Elektrische Kraftübertragung, Die. V. Ing. P. Köhn. Mit 137 Abb. (Bd. 424.)
Elektrochemie. Von Prof. Dr. K. Arndt. Mit 38 Abb. (Bd. 234.)
Elektrotechnik. Grundlagen der E. Von Dr. A. Rotth. Mit 72 Abb. (Bd. 391.)
— siehe a. **Drähte** u. **Kabel**, **Telegraphie.**
Erbrecht. Testamentserrichtung und E. Von Prof. Dr. F. Leonhard. (Bd. 429.)
Ernähr. u. Volksnahrungsmittel s. Abt. V.
Farben u. Farbstoffe. J. Erzeug. u. Verwend. V. Dr. A. Zart. 31 Abb. (Bd. 483.)
— siehe auch Licht Abt. V.
Feuerungsanlagen, Industr., u. Dampfkessel. V. Ing. J. E. Mayer. 88 Abb. (Bd. 348.)
Finanzwissenschaft. Von Prof. Dr. S. P. Altmann. 2 Bde. 2. Aufl. I. Allg. Teil. II. Besond. Teil. (Bd. 549—550.)
— siehe auch Geldwesen.
Frauenarbeit. Ein Problem d. Kapitalism. V. Prof. Dr. R. Wilbrandt. (Bd. 106.)
— siehe auch Frauenbewegung Abt. IV.
Funkentelegraphie siehe Telegraphie.
Fürsorge s. Säuglingsf., Kriegsbeschädigtenfürs.; Jugendfürs. Abt. II.
Garten. Der Kleingarten. V. Redakt. Joh. Schneider. Mit 80 Abb. (Bd. 498.)
— **Der Hausgarten.** Von Gartenarchitekt W. Schubert. Mit Abb. (Bd. 502.)
— siehe auch Blumen.
Gartenkunst. Gesch. d. G. V. Baurat Dr.-Ing. Chr. Ranck. M. 41 Abb. (Bd. 274.)
Gartenstadtbewegung, Die. Von Generalsekretär H. Kampffmeyer. 2. Aufl. Mit 43 Abb. (Bd. 259.)
Gefängniswesen s. Verbrechen.
Geldwesen, Zahlungsverkehr und Vermögensverwalt. V. G. Maier. (Bd. 398.)
— s. a. Finanzwissensch.; Münze Abt. IV.
Genußmittel siehe Kaffee, Tabak, Arzneimittel und Genußmittel.
Geschütze, Die. Von Generalmajor a. D. Karl Bahn. Mit Abb. (Bd. 365.)
Gesundheitspolitik und Gesundheitsgesetzgebung. V. Obermedizinalrat Prof. Dr. M. v. Gruber. (Bd. 534.)
Getränke siehe Kaffee, Tee, Kakao.
Getreidegräser siehe Kulturpflanzen.
Gewerblicher Rechtsschutz i. Deutschland. V. Patentanw. B. Tolksdorf. (Bd. 138.)
— siehe auch Urheberrecht.
Graphische Darstell., Die. V. Hofrat Prof. Dr. F. Auerbach. M. 100 Abb. (Bd. 437.)

Handel. Geschichte des Welth. V. Prof. Dr. M. G. Schmidt. 2. Aufl. (Bd. 118.)

— **Geschichte des deutschen Handels.** Von Prof. Dr. W. Langenbeck. (Bd. 237.)

Handfeuerwaffen, Die. Entwickl. u. Techn. V. Major R. Weiß. 69 Abb. (Bd. 364.)

Handwerk, D. deutsche, in s. kulturgeschichtl. Entwicklg. V. Geh. Schulr. Dr. E. Otto. 4. Aufl. M. 33 Abb. (Bd. 14.)

Haushalt s. Bakterien, Chemie, Desinfekt., Garten, Jurisprud., Naturwiss., Physik.

Häuserbau siehe Baukunde, Baustoffe, Beleuchtungswesen, Heizung und Lüftung, Wohnungseinrichtung.

Hebezeuge. Das Heben fester, flüssiger und luftförmiger Körper. Von Geh. Bergrat Prof. R. Vater. M. 67 Abb. (Bd. 196.)

Heizung und Lüftung. Von Ingenieur J. E. Mayer. Mit 40 Abb. (Bd. 241.)

Holz. Das H., seine Bearbeitung u. seine Verwendg. V. Insp. J. Großmann. Mit 39 Originalabb. i. T. (Bd. 473.)

— **Die Oberflächenbehandlung und die Kunsttechniken des Holzes.** Von Inspektor J. Großmann. M. Abb. (Bd. 474.)

Hotelwesen. Das. Von P. Damm-Etienne. Mit 30 Abb. (Bd. 331.)

Hüttenwesen siehe Eisenhüttenwesen.

Japaner, Die, i. d. Weltwirtschaft. V. Prof. Dr. K. Rathgen. 2. Aufl. (Bd. 72.)

Immunitätslehre s. Abwehrkräfte Abt. V.

Ingenieurtechnik. Bilder aus der I. Von Baur. K. Merckel. M. 43 Abb. (Bd. 60.)

— **Schöpfungen der Ingenieurtechnik der Neuzeit.** Von Geh. Regierungsrat M. Geitel. Mit 32 Abb. (Bd. 28.)

Instrumente siehe Optische I.

Jurisprudenz i. häusl. Leben. F. Familie und Haushalt. V. Rechtsanw. P. Bienengräber. 2 Bde. (Bd. 219. 220.)

— siehe auch Miete.

Kabel s. Drähte und K.

Kaffee, Tee, Kakao u. d. übrigen narkot. Getränke. Von Prof. Dr. A. Wieler. Mit 24 Abb. u. 1 Karte. (Bd. 132.)

Kälte, Die, ihr Wesen, ihre Erzeugung und Verwertung. Von Dr. H. Alt. Mit 45 Abb. (Bd. 311.)

Kaufmann. Das Recht des K. V. Justizrat Dr. M. Strauß. (Bd. 409.)

Kaufmännische Angestellte. D. Recht d. k. A. Von Justizrat Dr. M. Strauß. (Bd. 361.)

Kinematographie. V. Dr. H. Lehmann. Mit 69 Abb. (Bd. 358.)

Klein- u. Straßenbahnen. V. Ob.-Ing. a. D. A. Liebmann. M. 85 Abb. (Bd. 322.)

Kohlen, Unsere. V. Bergass. P. Kukuk. Mit 60 Abb. u. 3 Taf. (Bd. 396.)

Kolonialbotanik. Von Prof. Dr. F. Tobler. Mit 21 Abb. (Bd. 184.)

Kolonisation, Innere. Von A. Brenning. (Bd. 261.)

Konservierung siehe Desinfektion.

Konsumgenossenschaft, Die. Von Prof. Dr. F. Staudinger. (Bd. 222.)

— s. auch Mittelstandsbewegung, Wirtschaftliche Organisationen.

Kraftanlagen siehe Feuerungsanlagen und Dampfkessel, Dampfmaschine, Wärmekraftmaschine, Wasserkraftmaschine.

Kraftübertragung, Die elektrische. Von Ing. P. Köhn. Mit 137 Abb. (Bd. 424.)

Krankenpflege in Haus und Beruf. Von Chefarzt Dr. M. Berg. (Bd. 533.)

Krieg. Der K. im Zeitalter des Verkehrs u. der Technik. V. Major A. Meyer. Mit 3 Abb. (Bd. 271.)

— **K. und Sieg.** Eine kurze Darstellung moderner Kriegskunst. V. Kais. ottoman. Major a. D. F. C. Endres. (Bd. 519.)

— **Kulturgeschichte des K.** Von Prof. Dr. K. Weule, Geh. Hofrat Prof. Dr. E. Bethe, Prof. Dr. B. Schmeidler, Prof. Dr. A. Doren, Prof. D. P. Herre. (Bd. 561.)

Kriegsbeschädigtenfürs. V. Med.-Rat Dr. Rebentisch, Dir. d. Städt. Arbeitsamts Dr. Schlotter, Gewerbeschuldir. Back u. Dr. S. Kraus. (Bd. 523.)

Kriegsschiff. Das. Seine Entstehung und Verwendung. Von Geh. Marinebaurat E. Krieger. Mit 60 Abb. (Bd. 389.)

Kriminalistik, Moderne. Von Amtsrichter Dr. A. Hellwig. M. 18 Abb. (Bd. 476.)

— s. a. Verbrechen, Verbrecher.

Küche siehe Chemie in Küche und Haus.

Kulturgeschichte des Krieges siehe Krieg.

Kulturpflanzen. Unsere wichtigsten K. (die Getreidegräser). V. Prof. Dr. K. Giesenhagen. 2. Aufl. M. 38 Fig. (Bd. 10.)

Landwirtschaft, D. deutsche. V. Dr. W. Claaßen. M. 15 Abb. u. 1 Karte. (Bd. 215.)

Landwirtschaftliche Maschinenkunde. Von Prof. Dr. G. Fischer. Mit 62 Abbild. (Bd. 316.)

Luftfahrt, Die, ihre wissenschaftlichen Grundlagen und ihre technische Entwicklung. Von Dr. R. Nimführ. 3. Aufl. v. Dr. Fr. Huth. M. 60 Abb. (Bd. 300.)

Luftstickstoff, Der, u. s. Verw. V. Prof. Dr. K. Kaiser. M. 13 Abb. (Bd. 313.)

Lüftung. Heizung und L. Von Ingenieur J. E. Mayer. Mit 40 Abb. (Bd. 241.)

Marx. Von Prof. Dr. R. Wilbrandt. (Bd. 572.)

— s. auch Sozialismus.

Maschinen s. Hebezeuge, Dampfmaschine, Wärmekraftmasch., Wasserkraftmasch.

Maschinenelemente. Von Geh. Bergrat Prof. R. Vater. 2. A. M. 175 Abb. (Bd. 301.)

Maschinenkunde siehe Landwirtschaftl. M.

Maße und Messen. Von Dr. W. Block. Mit 34 Abb. (Bd. 385.)

Mechanik. Von Kais. Geh. Reg.-Rat A. v. Ihering. I: Die Mechanik d. festen Körper. M. 61 Abb. II: Die Mechanik d. flüss. K. M. 34 Abb. (Bd. 303/304.)

Mechanik. Aufgaben aus der techn. M. f. d. Schul- u. Selbstunterr. V. Prof. R. Schmitt. M. zahlr. Fig. I. Bewegungsl., Statik. 156 Aufg. u. Lösungen. II. Dynam. 140 A. u. Lös. (Bd. 558/559.)

Messen siehe Maße und Messen.

Metalle, Die. Von Prof. Dr. K. Scheid. 3. Aufl. Mit 11 Abb. (Bd. 29.)

Miete, Die, nach dem BGB. Von Justizrat Dr. M. Strauß. (Bd. 194.)

Mikroskop, Das. V. Prof. Dr. W. Scheffer. 2. Aufl. Mit 99 Abb. (Bd. 35.)

Milch, Die, und ihre Produkte. Von Dr. A. Reitz. Mit 16 Abb. (Bd. 362.)

Mittelstandsbewegung, Die moderne. Von Dr. L. Müffelmann. (Bd. 417.)
— siehe Konsumgenoss., Wirtschaftl. Org.

Naturwissenschaften im Haushalt. V. Dr. J. Bongardt. I. Wie sorgt die Hausfrau für die Gesundh. d. Familie? Mit 31 Abb. II. Wie sorgt d. Hausfrau für gute Nahrung? M. 17 Abb. (Bd. 125. 126.)
— s. Chemie, Physik in Küche u. Haus.

Naturwissenschaften und Technik. Am sausenden Webstuhl der Zeit. Übersicht über Wirkungen d. N. u. T. auf das gesamte Kulturleben. Von Prof. Dr. W. Launhardt. 3. Aufl. M. 16 Abb. (Bd. 23.)

Nautik. V. Dr. J. Möller. 50 Fig. (Bd. 255.)

Obstbau. Von Dr. E. Voges. M. 13 Abb. (Bd. 107.)

Optischen Instrumente, Die. Von Dr. M. v. Rohr. 2. Aufl. Mit 84 Abb. (Bd. 88.)

Organisationen, Die wirtschaftlichen. Von Privatdoz. Dr. E. Lederer. (Bd. 428.)

Ostmark, Die. Eine Einführung in die Probleme ihrer Wirtschaftsgesch. Hrsg. von Dr. W. Mitscherlich. (Bd. 351.)

Patente u. Patentrecht s. Gewerbl. Rechtsschutz.

Perpetuum mobile, Das. V. Dr. Fr. Ichak. Mit 38 Abb. (Bd. 462.)

Photochemie. Von Prof. Dr. G. Kümmell. Mit 23 Abb. (Bd. 227.)

Photographie, Die, ihre wissenschaftlichen Grundlagen u. i. Anwendung. V. Dr. O. Prelinger. Mit 65 Abb. (Bd. 414.)
— **Die künstlerische Photographie.** Von Dr. W. Warstat. M. 12 Tafeln. (Bd. 410.)
— **Angewandte Liebhaber-Photographie, ihre Technik und ihr Arbeitsfeld.** Von Dr. W. Warstat. Mit Abb. (Bd. 535.)

Physik in Küche und Haus. Von Prof. Dr. H. Speitkamp. M. 51 Abb. (Bd. 478.)
— siehe auch Physik in Abt. V.

Postwesen, Das. Entwicklung und Bedeutg. Von Postrat J. Bruns. (Bd. 165.)

Rechenmaschinen, Die, und das Maschinenrechnen. Von Reg.-Rat Dipl.-Ing. K. Lenz. Mit 43 Abb. (Bd. 490.)

Recht siehe Eherecht, Erbrecht, Gewerbl. Rechtsschutz, Jurispr., Kaufm., Kaufm. Angest., Urheberr., Verbrechen, Kriminalistik, Verfassgsr., Wahlr., Zivilprozeßr.

Rechtsprobleme, Moderne. V. Geh. Justizr. Prof. Dr. J. Kohler. 3. Aufl. (Bd. 128.)

Reichsversicherung, Die. Von Landesversich.-Assessor H. Seelmann. (Bd. 380.)

Rußlands wirtschaftliche Kultur. V. Syndikus Dr. Wallroth. (Bd. 562.)
— siehe auch Rußland Abt. IV.

Salzlagerstätten, Die deutschen. Von Dr. C. Riemann. Mit 27 Abb. (Bd. 407.)
— siehe auch Geologie Abt. V.

Säuglingsfürsorge. Von Oberarzt Dr. Rott. (Bd. 509.)

Schiffahrt, Deutsche, u. Schiffahrtspol. d. Gegenw. V. Prof. Dr. K. Thieß. (Bd. 169.)

Schiffbau siehe Kriegsschiff.

Schmuckst., Die, u. d. Schmucksteinindustr. V. Dr. A. Eppler. M. 64 Abb. (Bd. 376.)

Soziale Bewegungen und Theorien bis zur modernen Arbeiterbewegung. Von G. Maier. 4. Aufl. (Bd. 2.)
— s. a. Arbeiterschutz u. Arbeiterversicher.

Sozialismus. Gesch. der sozialist. Ideen i. 19. Jrh. V. Privatdoz. Dr. Fr. Muckle. 2. A. I: D. ration. Soz. II: Proudhon u. d. entwicklungsgeschichtl. Soz. (Bd. 269. 270.)
— siehe auch Marx; Rom, soz. Kämpfe i. alten R. Abt. IV.

Spinnerei. Von Dir. Prof. M. Lehmann. Mit 35 Abb. (Bd. 338.)

Sprengstoffe. Chemie u. Technol. d. Spr. Von Prof. Dr. R. Biedermann. Mit 15 Fig. (Bd. 286.)

Staat siehe Abt. IV.

Statik. Mit Einschluß der Festigkeitslehre. Von Reg.-Baum. Direktor A. Schau. Mit 149 Fig. im Text. (Bd. 497.)
— siehe auch Mechanik, Aufg. a. d. M. I.

Statistik. V. Pr. Dr. S. Schott. (Bd. 442.)

Stenographiesysteme, D. dtsch., i. Entwicklg. u. i. Anwendg. V. Oberlehrer R. Weinmeister, Lektor f. Stenogr. (Bd. 536.)

Strafe und Verbrechen. Geschichte u. Organis. d. Gefängniswes. V. Strafanstaltsdir. Dr. med. P. Pollitz. (Bd. 323.)

Straßenbahnen. Die Klein- u. Straßenb. Von Obering. a. D. A. Liebmann. Mit 82 Abb. (Bd. 322.)

Tabak, Der. Anbau, Handel u. Verarbeit. V. Jac. Wolf. M. 17 Abb. (Bd. 416.)

Technik, Die chemische. Von Dr. A. Müller. Mit 24 Abb. (Bd. 191.)
— siehe auch Elektrotechnik.

Tee siehe Kaffee.

Telegraphie, Die, i. i. Entwicklg. u. Bedeutg. V. Postrat J. Bruns. M. Fig. (Bd. 183.)
— **Telegraphen- und Fernsprechtechnik in ihrer Entwicklung.** Von Telegr.-Insp. H. Brick. Mit 58 Abb. (Bd. 235.)
— **Die Funkentelegr.** V. Telegr.-Insp. H. Thurn. M. 51 Abb. 3. A. (Bd. 167.)
— siehe auch Drähte und Kabel.

Testamentserrichtung und Erbrecht. Von Prof. Dr. F. Leonhard. (Bd. 429.)

Thermodynamik. Aufgaben aus d. T. V. Geh. Bergrat Prof. Dr. R. Vater.
— siehe auch Wärmelehre. (Bd. 596.)

Tierzüchtung. Von Dr. G. Wilsdorf. Mit 30 Abb. auf 12 Tafeln. (Bd. 369.)

Weitere Bände sind in Vorbereitung.

Tierbau und Tierleben
in ihrem Zusammenhang betrachtet

Dr. Franz Doflein
ofessor der Zoologie an der Universität Freiburg i. Br.

:ln in Schwarz- u. Buntdruck
eubach, E. L. Höß, E. Kiß-
ing, W. Kuhnert, B. Liljefors, C. Merculiano, L. Müller-Mainz, P. Neuenborn, O. Vollrath u. a.

1. Band: Das Tier als selbständiger Organismus — 2. Band: Das Tier als Glied des Naturganzen

Jeder Band in künstl. Original-Ganzleinenband M. 20,—, in eleg. Halbfranzband M. 22,—

„Es ist nicht gut möglich, zum Lobe des Textes oder der Ausstattung zu viel zu sagen. Es ist ein fundamentales Werk, das dem Fachmann als Wegweiser und Fundgrube, dem Laien als wünschenswerte Ergänzung zu seinem großen oder kleinen Brehm dienen wird. Wissenschaftlich ganz auf der Höhe der Zeit stehend, spricht es eine so klare Sprache und berührt so fesselnde Fragen der Tierforschung, daß es für jeden Wert und Gültigkeit hat, der sich mit Zoologie beschäftigt. Es dürfte sich nicht leicht ein anderes Buch finden, das in der volkstümlichen Behandlung wissenschaftlicher Probleme so vorbildlich wäre.“ (Propyläen.)

Mathemat.-Physikalische Bibliothek

Gemeinverständliche Darstellungen aus der Elementarmathematik und -physik für Schule und Leben. Unter Mitwirkung von Fachgenossen herausgegeben von Dir. Dr. W. Lietzmann und Studienrat Dr. A. Witting.

Mit zahlreichen Figuren. kl. 8. Kart. je 80 Pf.

Bisher erschienene Bändchen:

Ziffern u. Ziffernsysteme d. Kulturvölker i. alter und neuer Zeit. Von E. Löffler. Bd. 1.
Der Begriff d. Zahl in seiner log. u. histor. Entwicklung. Von H. Wieleitner. Bd. 2.
Der pythagoreische Lehrsatz mit einem Ausblick auf das Fermatsche Problem. Von W. Lietzmann. . . . . Bd. 3.
Wahrscheinlichkeitsrechnung nebst Anwendungen. Von O. Meißner. Bd. 4.
Die Fallgesetze, ihre Geschichte u. ihre Bedeutung. Von H. E. Timerding. Bd. 5.
Einführung in die projektive Geometrie. Von M. Zacharias . . . . Bd. 6.
Die 7 Rechnungsarten mit allgemeinen Zahlen. Von H. Wieleitner. Bd. 7.
Theorie der Planetenbewegung. Von P. Meth . . . . Bd. 8.
Einführung in die Infinitesimalrechnung. Von A. Witting . . . . . . Bd. 9.
Wo steckt d. Fehler? Trugschl. u. Schülerfehl. V. W. Lietzmann u. V. Trier. Bd. 10.
Konstruktionen in begrenzter Ebene. Von P. Zühlke. . . . . Bd. 11.
Quadratur d. Kreises. V. E. Beutel. Bd. 12.
Geheimnisse der Rechenkünstler. Von Ph. Maennchen. . . . . Bd. 13.
Darstellende Geometrie des Geländes. Von R. Rothe . . . . Bd. 14.
Beispiele zur Geschichte der Mathematik. Ein math.-hist. Lesebuch. Von A. Witting und M. Gebhardt. . . . . . Bd. 15.
Anfert. math. Modelle. V. K. Giebel. Bd. 16.
Dreht sich die Erde? V. W. Brunner. Bd. 17.
Mathematiker-Anekdoten. Von Wilhelm Ahrens. . . . . Bd. 18.
Vom periodischen Dezimalbruch zur Zahlentheorie. Von A. Leman . . Bd. 19.
Mathematik und Malerei. 2 Bde. in 1 Bd. Von G. Wolff . . . . . Bd. 20. 21.
Soldaten-Mathematik. Von Alexander Witting . . . . Bd. 22.
Theorie und Praxis des Rechenschiebers. Von A. Rohrberg . . . . Bd. 23.
Die mathem. Grundlagen der Variations- u. Vererbungslehre. V. P. Riebesell. Bd. 24.
Riesen und Zwerge im Zahlenreich. Von W. Lietzmann. . . . . . . Bd. 25.
Methoden zur Lösung geometrischer Aufgaben. Von B. Kerst . . . . . . Bd. 26.
Karte und Kroki. Von H. Wolff. Bd. 27.
Die Funktionsleiter. Erster Teil einer Einführung in die Nomographie. Von P. Luckey. . . . . Bd. 28.
Weitere Bändchen in Vorbereitung.

Verlag von B. G. Teubner in Leipzig und Berlin